

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所碩士班

碩士論文

奈米碳管與鈰金屬之接觸阻抗研究



A Study on Contact Resistance between
Carbon Nanotube and Palladium

研 究 生：吳明錡

指 導 教 授：崔秉鉞 教授

中華民國 九十六 年 九 月

奈米碳管與鈀金屬之接觸阻抗研究

A Study on Contact Resistance between Carbon Nanotube and Palladium

研究生：吳明錡

Student : Ming-Qi Wu

指導教授：崔秉鉞

Advisor : Bing-Yue Tsui

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所



Submitted to Department of Electronics Engineering & Institute of
Electronics

College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

In

Electronic Engineering

2007

中華民國 九十六 年 九 月

奈米碳管與鈹金屬之接觸阻抗研究

研究生：吳明錡

指導教授：崔秉鉞

國立交通大學電子工程系 電子研究所碩士班

摘要

奈米碳管有著優異的電性特質使其於奈米科技應用上備受期待，但奈米碳管與金屬間之接觸阻抗會對於奈米碳管電晶體之電性有極大的影響，本論文即著重於如何改善奈米碳管與鈹金屬之接觸阻抗之相關研究。

鈹金屬與氧化矽介電層之附著力不佳，本實驗利用氮化矽當作介電層來改善鈹金屬與基板間之附著力。

本論文採用四端點方式量測接觸阻抗。一開始鈹與碳管間之接觸阻抗很高，相關文獻表示，因碳管與金屬間之存有奈米空隙，經由實做得知 600°C 退火可改善此問題而降低接觸阻抗。

我們藉由高解析度穿透式電子顯微鏡得知奈米碳管管壁上有著電晶體製作過程中所造成之吸附物，我們挑選了幾種前處理製程，化學濕式前處理與化學電漿前處理，了解各種前處理製程對於電性的影響。利用高解析度穿透式電子顯微鏡發現 600°C 可以去除碳管管壁上之附著物。我們採用拉曼分析了解到長時間超音波震盪製程會對碳管造成損傷，也得知高能離子與強氧化劑會對碳管造成一定之破壞。

A Study on Contact Resistance between Carbon Nanotube and Palladium

Student : Ming-Qi Wu

Advisor : Bing-Yue Tsui

Department of Electronics Engineering

Institute of Electronics

National Chiao Tung University

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have excellent electrical properties making them attractive for applications in nanotechnology, The contact resistance between CNT and metal has significant influence on the electrical performance of CNT field effect transistors. This thesis focus on how to improve contact resistance.

Palladium deposited on SiO₂ surface shows poor adhesion. We use SiN film to improve the adhesion between Palladium and substrate. In the measurement aspect, four terminal method is employed to measure contact resistance. At first, we find high contact resistance. It's due to the nano void between metal and CNTs. The problem can be solved after annealing at 600°C. High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM) micrographs show a amorphous layer which because of devices process covering the CNTs. Two kinds of methods include Chemistry liquid treatments and Chemistry Plasma treatments are selected to find out the influence of these treatments. Upon 600°C

annealing, the amorphous layer is removed. The facts are seen in HRTEM. Raman analysis show CNTs were damaged by excess ultrasonic oscillation process. Raman analysis also show the high energy ions and the strong oxidant can create the certain destruction to the CNTs.



誌謝

在碩士班求學這段時間，受到了許多人的幫助與鼓勵，首先我要感謝我的指導教授崔秉鉞博士於論文研究上細心指導，使得學生於獨立思考上有著十足的進步，崔秉鉞教授為人處事的態度更值得學生效法與學習。

其次我要感謝交通大學奈米中心和國家奈米實驗室以及機械所徐文祥老師實驗室所提供的卓越實驗環境與儀器。特別感謝台灣聯合大學系統的奈米碳管研究計畫群以及國家型奈米計畫研究群提供良善的討論空間。

再者感謝實驗室的方國龍學長、林家彬學長、黃誌鋒學長、黃祺聰學長、謝志民學長、張志廉學長、盧季需學長、李宜澤學長還有邱碧秀實驗室的鄧志剛學長，謝謝你們給我相當多的實驗實務經驗與實驗上的協助。此外特別要感謝的是薛聖銘學長，學長的正直態度與提攜學弟的精神，另我十分感動與敬佩。

在此也要感謝林孟漢、李佳蓉、黃永助、楊天仁、吳育昇、郭俊延、呂國源、大面積實驗室、鄭晃忠實驗室等同學、李振欽、李振銘、洪玉仁、黃勻珮、柳旭茹等學弟妹，有了你們碩士生涯才變得多彩多姿。

謝謝女友詹綉綾小姐，在我碩士生涯的關心與照顧，最後要感謝的是我的家人，我的父母，感謝你們在大環境的變動下，仍然讓我無後顧之憂完成碩士學位，感謝你們無私的付出。

目錄

摘要	I
Abstract	II
誌謝	IV
目錄	V
表目錄	VIII
圖目錄	IX
第一章 緒論	1
1-1 奈米碳管的發現與製作	1
1-2 奈米碳管的種類.....	3
1-3 奈米碳管之應用發展	3
1-4 奈米碳管與金屬之接觸阻抗	5
1-5 論文架構.....	6
第二章 元件結構設計與製程	13
2-1 接觸阻抗量測結構與光罩設計	13
2-2 元件製作之評估.....	14

2-2-1	實驗元件基本製程.....	14
2-2-2	接觸金屬評估.....	14
2-2-3	奈米碳管特質評估.....	15
2-3	碳管溶液之配置.....	15
2-4	製作隨機式上閘極碳管電晶體.....	16
2-4-1	成長絕緣層.....	16
2-4-2	旋塗碳管溶液.....	17
2-4-3	進行各種前處理.....	17
2-4-4	開金屬電極光罩並濺鍍鈀(Pd).....	19
2-4-5	掀離法完成金屬電極製程.....	20
2-4-6	使用 BOE 進行濕蝕刻去除晶背之界電層.....	20
2-4-7	高溫退火改善金屬與碳管之接觸面.....	21
2-5	元件電性量測與材料分析.....	21
2-5-1	直流電性量測.....	21
2-5-2	掃描式探針顯微鏡(SPM)分析.....	21
2-5-3	拉曼分析.....	22
2-5-4	高解析度穿透式電子顯微鏡分析.....	22
第三章 碳管與 Pd 接觸阻抗分析.....		29
3-1	碳管之拉曼分析.....	29

3-1-1	拉曼分析	29
3-1-2	奈米碳管之 RBM 分析	29
3-1-3	奈米碳管之 G-band 分析	30
3-1-4	奈米碳管之 D-band 分析	31
3-2	掃描式探針顯微鏡分析碳管	31
3-3	不同前處理之碳管與 Pd 之接觸阻抗量測分析	32
3-3-1	奈米碳管電晶體之電性分析	32
3-3-2	電漿轟擊前處理之碳管與 Pd 之接觸阻抗	33
3-3-3	化學溶液前處理之碳管與 Pd 之接觸阻抗	34
3-4	前處理製程後奈米碳管之拉曼分析	35
3-5	奈米碳管之高解析穿透式電子顯微鏡分析	36
3-6	結論	38
第四章	結論與建議	59
4-1	結論	59
4-2	後續研究建議	60
	參考文獻	61
	個人簡歷	65

表目錄

第二章

表 2-1 前處理條件整理。.....28

第三章

表 3-1 利用 AFM 量測碳管束之 Z 軸高度統計表。.....57

表 3-2 利用拉曼分析所有前處理條件之碳管，並統計出所有條件之 G/D ratio。.....58



圖目錄

第一章

- 圖1-1 三種傳統奈米碳管成長方法示意圖。(a)弧光放電法；(b)雷射熱熔法；(c)化學氣相沈積法。.....8
- 圖1-2 HIPCO 奈米碳管成長方法示意圖。.....9
- 圖1-3 Chiral vector 與(n,m)關係示意圖。.....10
- 圖1-4 奈米碳管結構對於不同(n,m)而有不同構造，分別為 zigzag、chiral 與 armchair。.....10
- 圖1-5 背閘極碳管電晶體示意圖。.....11
- 圖1-6 上閘極碳管電晶體示意圖。.....11
- 圖1-7 雙閘極碳管電晶體示意圖。.....11
- 圖1-8 奈米碳管管壁吸附有機物之 TEM 圖。.....12

第二章

- 圖2-1 奈米碳管與金屬之接觸阻抗三接點量測示意圖：(a)俯視圖(b)側面圖。.....23
- 圖2-2 三接點量測元件光罩設計圖：(a)雙向指狀設計圖(b)單元陣列重複元件光罩設計示意圖。.....24
- 圖2-3 金屬與碳管間電流流向示意圖，由此可得知 V_3 與 U_2 間之壓降處以電流 I 可得接觸阻抗。.....25
- 圖2-4 元件製程示意圖。.....26
- 圖2-5 元件 SEM 圖，由圖可見有三根金屬電極壓在奈米碳管上。...27

第三章

圖3-1	碳管中碳與碳原子間之震盪模式(a) 圖為 RBM 震盪模式 (b) 圖為 G band 震盪模式。.....	40
圖3-2	利用拉曼分析 Nanoamor 公司所販售之 CVD 奈米碳管的 RBM 峰值。.....	41
圖3-3	將圖 3-2 中的 RBM 峰值利用勞倫茲分佈函數趨近以取得真正奈米碳管之 RBM 峰值。.....	41
圖3-4	利用拉曼分析 Nanoamor 公司所販售之 CVD 奈米碳管的 G-band 峰值與 D-band 峰值。.....	42
圖3-5	積分法計算 D-band 峰值下之面積。.....	42
圖3-6	積分法計算 G-band 峰值下之面積。.....	43
圖3-7	掃描探針顯微鏡奈米碳管束之 Z 軸高度約為 5nm 左右。...	43
圖3-8	背閘極奈米碳管電晶體之 I_d-V_g 電性圖。.....	44
圖3-9	背閘極奈米碳管電晶體之 I_d-V_g 電性圖。.....	44
圖3-10	600°C 退火後再次量測背閘極奈米碳管電晶體之 I_d-V_d 電性圖。.....	45
圖3-11	背閘極奈米碳管電晶體之遲滯效應電性圖。.....	45
圖3-12	背閘極電壓設為-20V 時，量測 V_3 電壓訊號與電流趨勢完全相依應，表示碳管可以傳遞電壓訊號。.....	46
圖3-13	奈米碳管束與 Pd 金屬間之接觸阻抗。.....	46
圖3-14	計算後之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。.....	47
圖3-15	N_2 電漿前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。.....	47
圖3-16	NH_3 電漿前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。.....	48

圖3-17	20W 之 N_2 電漿前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。	48
圖3-18	20W 之 N_2 電漿前處理元件之 I_d - V_d 電性圖，可以發現 I_d 有抖動不穩之現象。	49
圖3-19	王水前處理條件元件之 I_d - V_g 電性圖，可以發現 I_d 電流值不大。	49
圖3-20	浸泡王水前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。	50
圖3-21	浸泡 H_2SO_4 加上 H_2O_2 溶液前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。	50
圖3-22	浸泡 ACE 溶液前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。	51
圖3-23	浸泡 CH_3COOH 溶液前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。	51
圖3-24	利用拉曼分析浸泡 ACE 溶液後之奈米碳管的 G-band 峰值與 D-band 峰值圖。	52
圖3-25	ACE 浸泡後之奈米碳管 D-band 拉曼震盪峰值，利用積分法計算 D-band 峰值下之面積。	52
圖3-26	ACE 浸泡後之奈米碳管 G-band 拉曼震盪峰值，利用積分法計算 G-band 峰值下之面積。	53
圖3-27	利用 HRTEM 觀測浸泡過 DMF 溶液之奈米碳管束管壁上的吸附物。	53
圖3-28	利用 HRTEM 觀測經過 20W 之 N_2 電漿處理後之奈米碳管束管壁上的吸附物。	54
圖3-29	利用 HRTEM 觀測經過 3 分鐘 $600^\circ C$ 退火處理處理後之奈米	

	碳管，發現碳管束管壁上之吸附物已被清除。.....	54
圖3-30	利用 HRTEM 觀測經過 3 分鐘 600°C 退火處理處理後之奈米 碳管，發現某部份之碳管束管壁上之吸附物已被清除，也有 部份區域之碳管管壁仍存有吸附物。.....	55
圖3-31	利用 HRTEM 觀測經過 600°C 退火後再用黃光製程處理之奈 米碳管，可以清楚發現原本可能已經除吸附物之碳管束之管 壁再次有雜物吸附。.....	56



第一章 緒論

1-1 奈米碳管的發現與製作

含有碳元素的化合物幾乎是自然界中所有化合物總和之最，早在1970年末期，科學家即對製備碳團簇產生了濃厚的興趣，至今約有數百萬種的含碳化合物被製作與鑑定出來，事實上鑽石亦是碳所構成的，若將一 sp^2 鍵結的層狀二維空間碳結構捲曲為管狀，這就是所謂的奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)。1991年間，日本 NEC 的飯島澄男博士(S. Iijima)在經由高解析度穿透式電子顯微鏡下證實奈米碳管的存在[1]，一直到現在奈米碳管仍然在科學界中被熱烈探討著。奈米碳管不論在物性、電性上均有著顯著非凡的表現，物性上，奈米碳管具有奈米等級的管徑、高機械強度、高導熱度等[2,3]，電性上，奈米碳管不但具有高負載電流密度且不同管徑及形態的奈米碳管可分別具有金屬導體或半導體的特性[4,5]，其中金屬性碳管可以取代銅作為導線，其最大電流密度約為 10^9 A/cm²，此外半導體性碳管亦可作為開關元件[6]，以上特性使得奈米碳管成為備受矚目的下一代電子元件材料。

奈米碳管材料可由許多不同的製程方法來合成，包括：雷射熱融法(Laser Ablation) [7]、電弧放電法(arc discharge)[8]、化學氣相沉積法(Cheical Vapor Deposition, CVD) [9] (如圖1-1)，以及最近發展出來的高壓一氧化碳裂解法(High-pressure decomposition of carbon monoxide, HIPCO) [10] (如圖1-2)。

雷射熱融法是將少量鈷、鎳等觸媒的石墨材質靶材放置於溫度約為1200°C之基板，同時用雷射打在靶材上，使其激發產生碳管。

電弧放電法是利用在腔體中以高電流流過兩端石墨電極，此時高電流所產生之高溫電漿($>3000^{\circ}\text{C}$)，使石墨之碳原子氯化反應成奈米碳管。

化學氣相沉積法將基板先鍍上金屬觸媒(如鐵、鈷、鎳)，接著放入高溫爐管通入含有碳源的製成氣體(如甲烷、乙炔)，此時高溫或電漿會使氣體分解出碳原子並溶入金屬觸媒中，當金屬觸媒之碳原子濃度到達飽和濃度時碳原子會以石墨管狀的結晶形態析出且形成奈米碳管。

高壓一氧化碳裂解法是將鍍有 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 之觸媒放至高溫腔體中並通入高壓一氧化碳，由一氧化碳自身氧化還原反應所生成的碳而形成奈米碳管，當反應時一氧化碳壓力增加，會導致一氧化碳自身氧化還原速率加快，產生更多的碳原子供給碳管形成所需，另外亦有較多的碳原子聚集在鐵粒子周圍使得單壁奈米碳管更易生成，而使產生之奈米碳管管徑變小。

雷射熱融法與電弧放電法可以製出純度70%以上的碳管粉末，但是產量少成本高，且與現今之半導體製程相容性不高。化學沈積法不但在奈米碳管直徑、長度、密度控制上有長足的進步，產量也高，且具擁有定位成長的優點，可控制碳管位置，亦與半導體製程相容。高壓一氧化碳裂解法可以大量成長單壁式奈米碳管(Single-Wall NanoTube, SWNT)，不過此方式的產物通常包含許多碳衍生物雜質，導致元件的性能降低。

1-2 奈米碳管的種類

先前提過奈米碳管為 sp^2 鍵結的層狀二維空間碳結構捲曲為管狀結構，若只有單一層碳管壁所構成，其管徑大多在 1~2 奈米之間，此為單層奈米碳管，若是多層碳管壁以同心軸形成的碳管，直徑可在數奈米到數百奈米，此為多層奈米碳管 (Multi-Wall NanoTube, MWNT)。此外奈米碳管也會隨碳原子層狀結構之捲曲方向不同而使其導電特性有不同的變化，變化範圍由半導體性至金屬性。

由上述所提，為了要描述碳管之捲曲方向而定義出特徵向量 Ch (Chiral vector) 為碳管之軸向垂直向量， $Ch = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 = (n, m)$ (如圖 1-3)[11]，碳管之電性由其直徑與 Chiral angle θ 來決定，而這兩個參數實為 n 與 m 值決定，且 n 、 m 為整數，直徑 $d_t = (\sqrt{3} \cdot a_{c-c} / \pi) \cdot \text{sqrt}(m^2 + mn + n^2)$ ， a_{c-c} 為石墨片上近鄰碳原子的間距，Chiral angle $\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}n / (2m + n)]$ 。當 $m=0$ ，此時奈米碳管稱為 Zigzag，若 $n=m$ 稱為 Armchair，以上兩種之外的結構一律稱為 Chiral (如圖 1-4) [11,12]。當 $n+m$ 為 3 的倍數時，由於能隙相當小故可視為金屬性質，當 $n+m$ 不為 3 的倍數時因有較大的能隙 (~0.6eV) 故呈現半導體性質。此外，理論與實驗證明奈米碳管直徑也與能隙成反比關係，多層管壁之奈米碳管最外圍管徑常在 10nm 以上，所以大部分的多層管壁碳管為金屬性。

1-3 奈米碳管之應用發展

奈米碳管有著特殊之物性與電性為世人所期待，物性上碳管奈米級的尺寸及高彈性，可以成為理想掃描探針材料[13]，電性上金屬性碳管亦有機會取代電路之連接導線[14-16]，而半導體性碳管應用於開

關元件上，其與金屬的接觸為蕭基位障[17-19]，理論上不同金屬功函數值與碳管費米能階($E_f=4.73\text{eV}$)因為 Fermi-pinning 效應，可得不同之蕭基位障，藉由閘極電場調變蕭基位障，進一步影響穿隧電流，因此有電流調變之效應，藉由不同極性的電場調變下，遂產生 p-type、n-type 和雙極性之奈米碳管電晶體[17-23]。目前文獻發表[17]奈米碳管電晶體皆以 p-type 為主，原因為碳管於大氣中吸附氧氣分子，吸附氧氣分子會吸收掉電子載子所致。另外也有實驗團隊利用化學摻雜之方式將奈米碳管改質，如鉀(K)摻雜[24,25]，或者是在真空退火後立即於奈米碳管覆蓋一層薄膜可使原本 p-type 奈米碳管電晶體轉變成 n-type 奈米碳管電晶體。雙極性奈米碳管電晶體因有不同載子型態，對於主動開關元件來說並非良好特性，但當其載子複合時會發出紅外光，故可當作發光元件[26]。

然而對於改善奈米碳管電晶體電性上，至今仍有大量的文獻發表相關研究成果，其中對於結構上的發展大概可分三種，背閘極碳管電晶體、上閘極碳管電晶體、雙閘極碳管電晶體。

背閘極碳管電晶體[23](如圖 1-5)，此元件優點為製作簡單，利用整片晶圓背部當作閘極，適合用來研究碳管電晶體之基本特性，缺點是無法應用於邏輯電路之設計。

上閘極碳管電晶體[27](如圖 1-6)，此元件可改善背閘極無法控制單一元件問題，可應用於邏輯電路之設計，另一優點為上閘極金屬電極可與金屬源極和金屬汲極保持很小之重疊區域，倘若源極和汲極與奈米碳管保持歐姆接觸，上閘極電極亦可不與源極和汲極金屬電極有重疊區域，此舉可大量降低金屬電極間之寄生電容，可大量提昇電晶體之高頻極限。此元件結構於製作上有一點仍需特別注意，沈積上閘極介電層需慎選製程機台，若太高能量之製程(如高瓦數電漿製程)會

傷害已在晶圓表面之奈米碳管，會使其產生不可回覆之結構性傷害。

雙閘極碳管電晶體[28,29] (如圖 1-7)，乃是先製造出背面之兩個閘極，電晶體區域背部閘極與晶圓整片背部閘極，之後在將奈米碳管旋塗或定位成長於晶片表面，因此此元件有著與上閘極碳管電晶體相同優點，且可避免沈積上閘極介電層所顧慮因素。

1-4 奈米碳管與金屬之接觸阻抗

奈米碳管可望製造出性能更好的電子元件，但於實際元件量測上，常發現金屬電極與奈米碳管間會有一個偏高之接觸阻抗，若接觸阻抗偏高且高於碳管本質阻抗，則會使電路大部分之壓降落於金屬與碳管之接觸點，此情形使損耗功率大幅上升，且因總阻抗大量提高使得元件切換速度降低不少。

本實驗室翁堅立學長與張志廉學長論文[30,31]研究發現抗氧化能力高的金屬與碳管會有較低的接觸阻抗，如鉑(Pt)、鈀(Pd)與金(Au)。若是與易氧化金屬，如鈦(Ti)、鉭(Ta)、鎳(Ni)，由於其氧化物生成熱很高，在金屬覆蓋於碳管之後易與原本吸附於碳管管壁之氧氣分子結合而形成氧化層，嚴重影響載子傳輸能力，如此會大量提高總阻抗。另一種接觸阻抗則是因蕭基位障所導致，此情形乃金屬功函數與奈米碳管能帶差異所造成[32]，但可由閘極調變能帶位置改變位障之高低，若選擇高功函數金屬則可形成歐姆接觸。

然而針對上述狀況有幾種方式可將之改善，第一種是利用高溫退火使碳與金屬產生碳鍵結，金屬碳化物之應用原理類似於一般半導體工業之金屬矽化物相同，此種方式適用於易與碳產生鍵結之金屬，如鈦(Ti) [33]。第二種方式則是採用高功函數之抗氧化金屬以避免與奈米碳管間形成氧化物且搭配成歐姆接觸，如鉑與鈀[34]。

接觸阻抗之改變也會因製程變因而造成，由於許多隨機式碳管電晶體是由有機溶劑配置之碳管溶液隨機旋塗於晶片表面方式製造而成，然而此製程會造成有機溶劑殘留物吸附於碳管管壁之上，亦會造成阻抗上升[35](如圖 1-8)。另外本實驗製作元件之金屬濺鍍機台基板無法加熱，使得原本沈積於碳管上之金屬覆蓋率不佳，而使金屬與碳管間存有空隙，若碳管與金屬接觸面積減少，亦會提高接觸阻抗[36]。

1-5 論文架構

本論文將針對 1-4 節最後所論述之接觸阻抗進行實驗討論，目的為清除碳管管壁製程所造成之殘留物以及改善金屬與碳管間之覆蓋率。

對於殘留物之處理，吾人於碳管旋塗後，利用化學溶液浸泡方式或是低瓦數化學電漿處理方式去除之。然而對於金屬與碳管間覆蓋情況之研究則採用不同退火溫度條件，進而得知奈米碳管與金屬間覆蓋率改善狀況，亦可評估奈米碳管可承受之退火溫度情況。本論文亦使用掃描探針顯微鏡(SPM)測試碳管管徑以及碳管束分離狀況，另外採用高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)分析奈米碳管管壁上存有吸附物。

第二章將說明實驗先前評估狀況、接觸阻抗量測結構、實驗元件製作方式與實驗儀器介紹。

第三章將介紹本論文之碳管品質分析，包括拉曼分析與掃描探針顯微鏡(SPM)測試，量測利用不同前處理製程，量測金屬與碳管間之接觸阻抗變化，尋找可改善之方式。最後利用高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)分析奈米碳管管壁上經過相關處理後是否仍有吸附物存在。

第四章為結論並對未來相關研究工作給予建議。



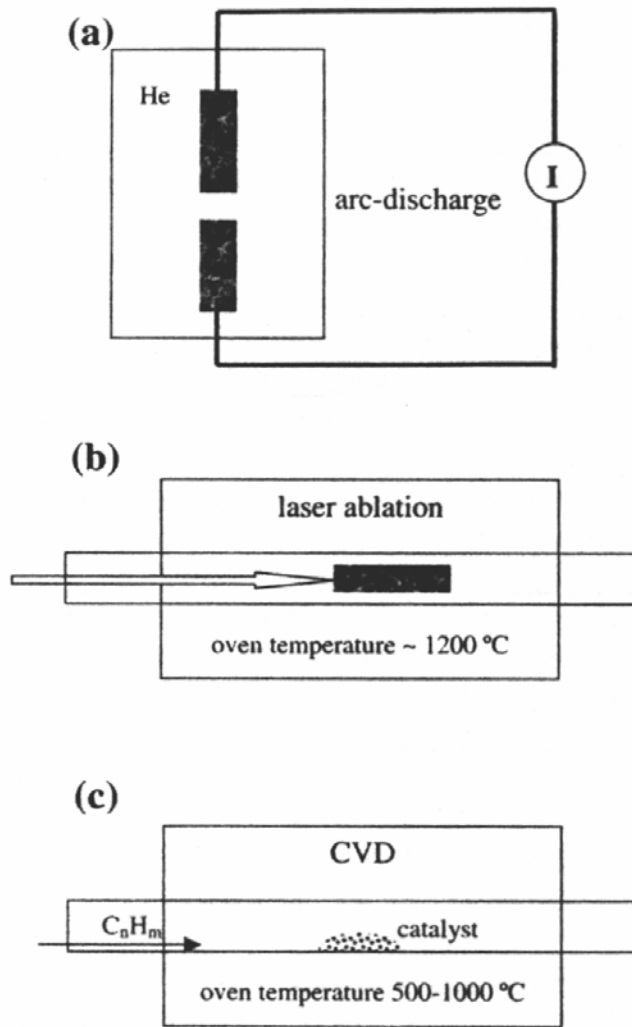


圖 1-1 三種傳統奈米碳管成長方法示意圖。(a)弧光放電法；(b)雷射熱熔法；(c)化學氣相沈積法。

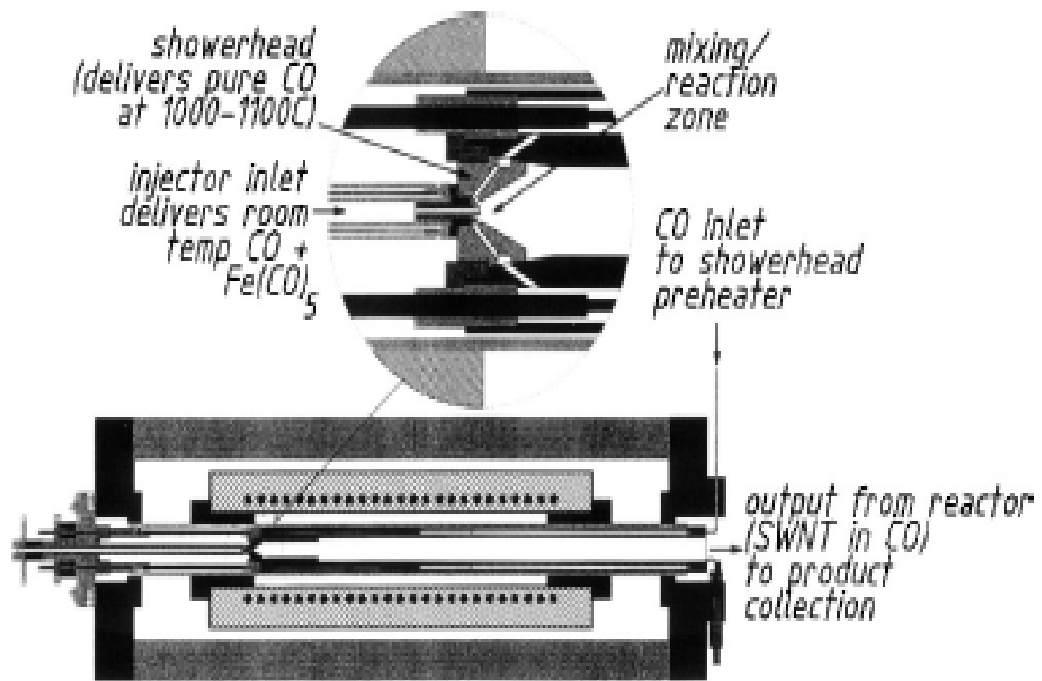


圖 1-2 HiPCO 奈米碳管成長方法示意圖[10]。



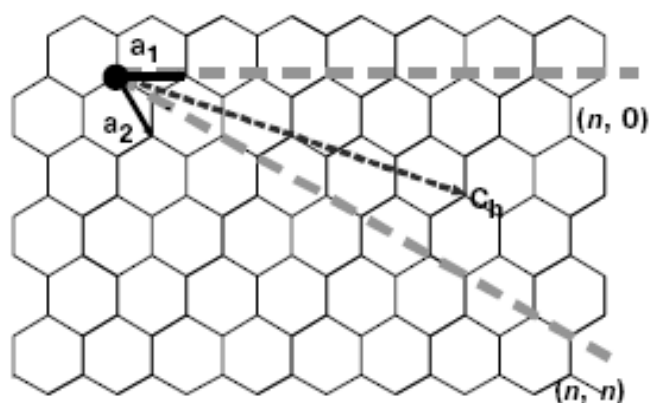


圖 1-3 Chiral vector 與 (n,m) 關係示意圖[11]。

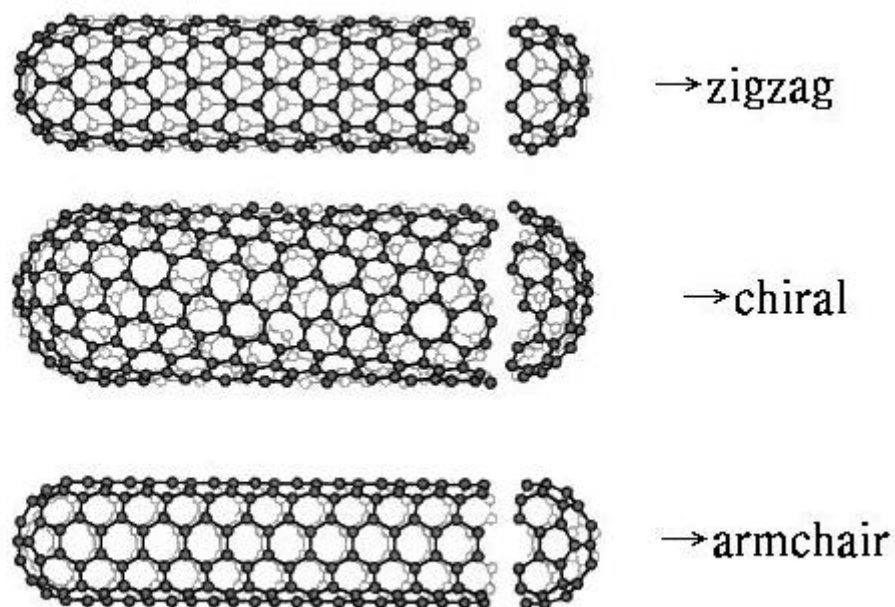


圖 1-4 奈米碳管結構對於不同 (n,m) 而有不同構造，分別為 zigzag、chiral 與 armchair[11]。

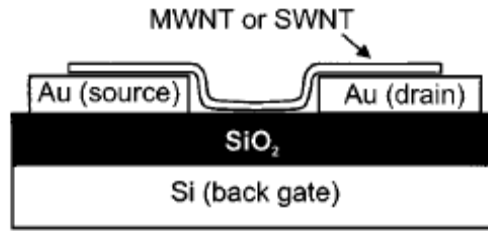


圖 1-5 背閘極碳管電晶體示意圖[23]。

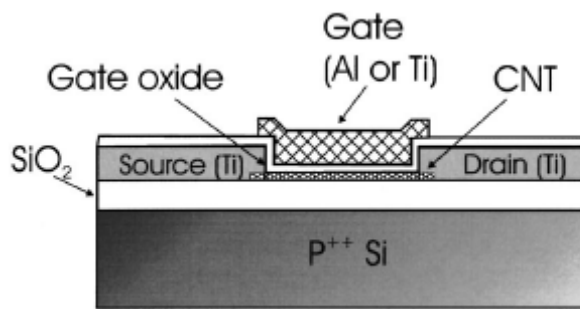


圖 1-6 上閘極碳管電晶體示意圖[27]。

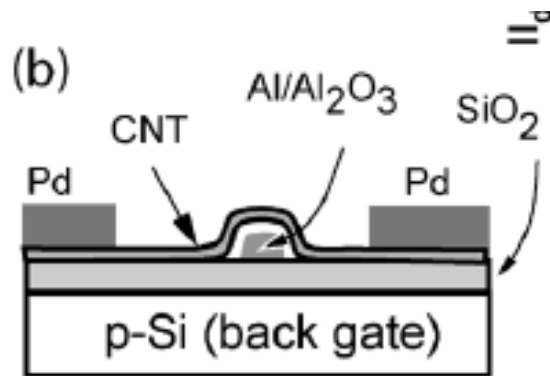


圖 1-7 雙閘極碳管電晶體示意圖[28]。

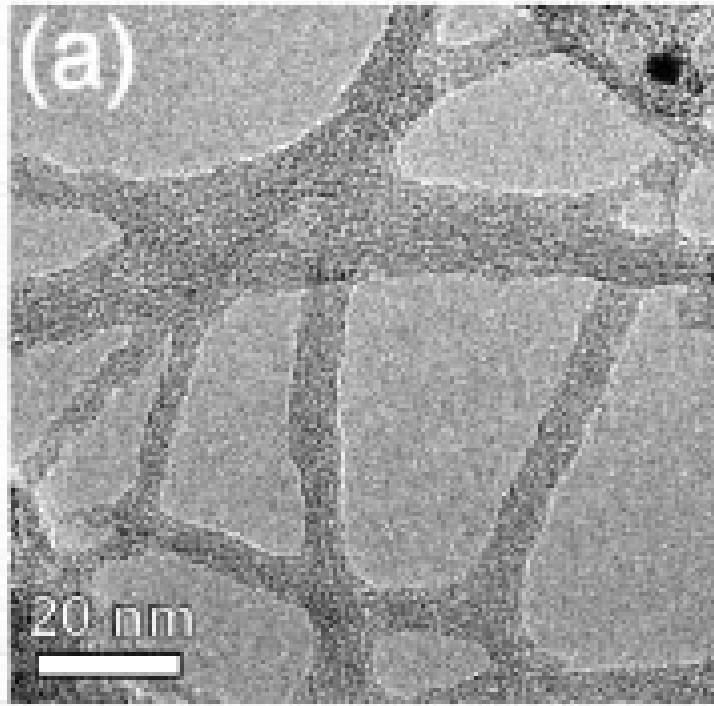


圖 1-8 奈米碳管管壁吸附有機物之穿透式電子顯微鏡(TEM)照[35]。

第二章 元件結構設計與製程

在先前的文獻探討中可以清楚地發現碳管電晶體大部分電流損耗於金屬與奈米碳管的接觸面，金屬與碳管接觸阻抗過大亦使元件切換速度降低，因此本實驗藉由背閘極碳管電晶體來量測碳管電晶體與金屬接觸阻抗。

為了要研究如何改善碳管與金屬之間的接觸阻抗，本實驗在於碳管旋塗於晶片表面後作不同之前處理製程，如化學溶液浸泡以及低瓦數電漿轟擊，期望可消除碳管上之附著物。

2-1 接觸阻抗量測結構與光罩設計

奈米碳管與金屬間接觸阻抗有兩種，前端阻抗(Forward Resistance, R_f)和後端阻抗(End Resistance, R_e)，然而本實驗室張志廉學長[31]已研究出此兩種阻抗值有相同趨勢，故本實驗量測皆以量後端阻抗為主。本論文是利用三接點電極結構測量(如圖 2-1)，本實驗採用「雙向指狀結構」(如圖 2-2)，並重複此圖形，佈滿整片晶片以增加量測元件數目。

吾人利用掃描電流的方法，從端點 1、2 之間通過電流 I_{12} ，同時間在端點 3 測量端點電位 V_3 ，因沒有電流流經端點 2 到端點 3 之間，所以 V_3 代表的是碳管在端點 2 的最末端的電位，此時亦要紀錄端點 U_2 之電位，此 U_2 電位代表的是碳管上覆蓋金屬之電位，藉由 V_3-U_2 可得到碳管與接觸金屬之間的壓降，在將此壓將除上所流經之電流 I_{12} 即可得到末端接觸阻抗(如圖 2-3)。

Contact resistance: $R_C = \frac{(V_3 - U_2)}{I_{12}}$ 。

2-2 元件製作之評估

2-2-1 實驗元件基本製程

本實驗所製作為隨機式背閘極碳管電晶體，先將晶片成長一層厚度為 150nm 之氮化矽 SiN，再將內含有懸浮奈米碳管之二甲基甲醯胺溶劑利用旋塗的方式將碳管隨機分佈在晶片表面上，然後再做各種前處理，接下來利用黃光製程開出元件圖形，再由真空濺鍍機鍍上金屬，最後使用掀離法(Lift-off)即完成元件結構。

2-2-2 接觸金屬評估

由文獻[37]可得知直徑為 1.4nm 的半導體性奈米碳管能隙(band gap)約為 0.6eV，且其功函數約為 4.73eV，理論計算，使用高功函數之金屬搭配上半導體性碳管，使其費米能階接近於半導體性碳管之價帶，此時對於電洞傳輸有較低的蕭基位障，另一方面對於電子有著較高的蕭基位障，可以預期在閘級偏壓為負偏壓時可因較低之蕭基位障而得到較大之電洞導通電流，且在閘極偏壓為正偏壓時也因較高之蕭基位障大幅減低電子電流，如此可以得到較佳之 I_{on}/I_{off} 值之 P-type 碳管電晶體。

許多研究團隊選擇之高功函數金屬有鉑(Pt)或者是鈀(Pd)以期有較好的直流特性，其中由本實驗室實驗實務經驗得知，若用鉑來當接觸電極金屬，的確會可降低蕭基位障所造成的接觸電阻，有著近似歐姆接觸的特性，並且降低因蕭基位障造成的電阻，但因鉑與介電層之附著力不佳，且本實驗元件是以掀離製程製作之，因此必須加入鈹(Ta)

來製作鈀鉑合金以增加附著力，如此便無法正確預知完成電晶體之碳管是與鉑或是與鈀接觸，使得無法有效控制碳管電晶體特性。

鈀(Pd)為高功函數金屬(5.1eV)，且若非處於 800°C 以上高溫，不易與氧氣(O)反應產生 Pd-O 之鍵結，此可避免原本奈米碳管管壁上吸附之氧氣與其形成氧化物。此外 Pd 與 Si₃N₄ 之附著力相當良好，適用於掀離法製程，故本論文選擇 Pd 為接觸金屬以期望可得較佳之接觸阻抗。

2-2-3 奈米碳管特質評估

先前提到本實驗之元件量測結構，為了測得接觸阻抗需要有 3 個以上之金屬接觸，所需最小碳管長度要 1.75μm，故為了提高量測元件成功機率勢必要使用長度較長的奈米碳管。

本論文所使用為 Nanoamor 公司所販售之奈米碳管，此產品為化學氣相沉積法所生產之奈米碳管，其平均管徑為 1.1nm，長度介於 5~30μm，相當有利於本實驗多端點元件製作成功機率。

2-3 碳管溶液之配置

本實驗元件為隨機式被閘極碳管電晶體，即是使用光組旋塗機，在晶片上滴上配置好之碳管溶液用旋塗方式將碳管均於分佈於晶片表面。

由於奈米碳管細長的特性使得碳管與碳管間容易互相吸附糾葛在一起形成碳管叢，為了研究方便往往先要分離碳管，常用的方法是用有機溶液來懸浮碳管[38]，配置碳管溶液方式是用精密之稱重儀取出 1~0.5 毫克左右之市售奈米碳管，然後放入已經裝有 40 毫升二甲基甲醯胺(DMF)溶液之小空瓶，如此可利用以存放於空瓶中之二甲基

甲醯胺溶液之強溶解力陸續分離加入之碳管粉末，接下來利用超音波震盪器將配置好之碳管溶液進行約 24 小時連續震盪，藉此將奈米碳管因凡得瓦力(Van der Waals force)聚集之奈米碳管束分離。值得注意的是，若配置步驟為先放碳管於小空瓶中再倒入二甲基甲醯胺溶液，則會使得奈米碳管束形成機率大為提高，需拉長超音波震盪時間才可分離大部分之奈米碳管，然而大多旋塗式碳管電晶體之導通電流比化學沈積定位成長式碳管電晶體低 2~10 倍，其因奈米碳管溶液長時間超音波震盪且高轉速旋塗於晶片表面之製成而造成其產生結構性之缺陷而降低導通電流。

本論文所使用之奈米碳管長度約為 5~15 μm ，雖然碳管長度較長的碳管可以提高量測元件數目，但由於長度較長的碳管有著更強的凡得瓦力使得碳管與碳管之間吸引力倍增，如此奈米碳管束分離機率大為降低，並拉長奈米碳管溶液超音波震盪所需時間。



2-4 製作隨機式上閘極碳管電晶體

隨機式碳管電晶體之元件樣品是在國家奈米元件實驗室(NDL)之 Class 10 與 Class 100 以及國立交通大學奈米中心 Class 10000 之無塵室中完成。詳細的製造步驟說明如下，詳細之元件製程如圖 2-4 所示。

2-4-1 成長絕緣層

六吋 P 型矽晶片經過 RCA 清洗步驟之後，進入 NDL-水平高溫爐管(Furnace)成長 15nm 之乾氧化矽(SiO_2)，接下來立刻轉管利用 NDL-水平低壓爐管(LPCVD)進行氮化矽(SiN)沈積，成長厚度約為 150nm。

先前成長之 15nm 乾二氧化矽目的為減低沈積氮化矽所造成之應

力影響，而沈積氮化矽之目的則是為了搭配接下來濺鍍金屬 Pd，由吾人實驗得知 Pd 雖然於氧化矽上有著較差之附著力，經由掀離法後有嚴重之剝落現象發生，但若是 Pd 搭配 SiN 則有良好之附著力，經由掀離法製程亦不會使得 Pd 從 SiN 上剝落。

2-4-2 旋塗碳管溶液

用滴管取出已配置好之碳管溶液約 1~2 毫升，將溶液滴入以放置於光阻旋塗機上之晶片中心，用初轉速 500rpm 轉 10 秒鐘及末轉速 2500rpm 轉 60 秒鐘之方式均於旋塗碳管於晶片表面，如此重複旋塗兩次，以提高元件之成功機率。

2-4-3 進行各種前處理

本論文主要目的是為了改善碳管與金屬表面之接觸阻抗，就如先前文獻所提及[35]，碳管管壁周圍所覆蓋之殘餘物會影響碳管與金屬薄膜之接觸面，進而影響接觸阻抗，因此在旋塗碳管於晶片表面後，擬進行各種前處理以期改善之。

本實驗所利用之方式為兩大類，第一類為化學溼式前處理，另一類為低瓦數化學電漿前處理。化學溼式前處理可利用常溫丙酮、高溫硫酸加雙氧水、高溫王水、常溫醋酸；低瓦數化學電漿前處理則是利用交通大學光復校區奈米中心 SAMCO-PD220N-PECVD 進行之。

化學溼式前處理條件中，本實驗選了幾種浸泡溶液種類，晶片浸泡時間皆為 10 分鐘，選擇丙酮是希望藉由其易揮發且不易殘留於物體表面之特性，故期待丙酮可帶走製程所導致之奈米碳管管壁殘留物。此外加入硫酸與雙氧水是因為此溶液乃半導體製程常用之化學溶液，故本實驗亦想觀測硫酸加雙氧水對於奈米碳管之影響。本實驗加

入王水對於奈米碳管之影響，乃是為了發展背閘極碳管電晶體濕蝕刻製作方式，以往背閘極碳管電晶體之源極/汲極金屬圖形大多是採用掀離法製成，此方式會造成金屬電極產生尖銳陡峭側壁，不利之後上閘極碳管電晶體之製作。本實驗所用之金屬為 Pd，而王水能夠有效蝕刻 Pd，所以本實驗亦觀測高溫王水前處理對於奈米碳管之影響。加入醋酸其目的是寄望以醋酸之弱酸性，可能較不會傷害到奈米碳管，造成奈米碳管產生結構性上之缺陷，且看亦觀測醋酸是否可清除吸附於奈米碳管管壁之殘留物。

另外一類之處理方式為化學電漿轟擊前處理，此方式是寄望以化學電漿轟擊吸附於奈米碳管管壁之殘留物並清除之。實務經驗得知，用高瓦數之化學電漿製成或高能量之離子製成會對奈米碳管造成結構性之破壞，故本實驗選擇低瓦數化學電漿處理來進行。此步驟使用的化學氣相沈積系統(PECVD)是由交通大學電子工程學系所提供，型號為 PD-220N，而此機台所提供之氣體種類有 N_2 、 NH_3 、 O_2 、 SiH_4 還有 CF_4 ，然而並非所有氣體都在本實驗中進行嘗試。對於 O_2 電漿前處理而言，根據以往本實驗室製作上閘極電晶體製作經驗發覺氧氣電漿會與奈米碳管反應，進而破壞奈米碳管結構而使碳管通道形成斷路， CF_4 為機台清腔氣體，所造成效果與 O_2 相同，所以本實驗首先排除此兩種氣體。對於 SiH_4 電漿而言，實驗經驗所知當進行 SiH_4 電漿處理製程會在樣品表面沈積些許矽薄膜，故本實驗亦排除 SiH_4 前處理條件。最終本論文選擇 N_2 與 NH_3 電漿處理作為實驗觀測變因，就如前面提及高瓦數電漿製程會對碳管造成損傷，所以吾人選擇 PD-220N 機台可點燃電漿之最低瓦數 10W 作為實驗條件， N_2 與 NH_3 兩種氣體變因皆進行 30 秒電漿的前處理步驟。

最後將所有前處理條件變因列於表 2-1。

2-4-4 開金屬電極光罩並濺鍍鈀(Pd)

本實驗採用 Pd 作為金屬電極材料，若利用濕式蝕刻方法來蝕刻金屬電極元件圖形，則是利用王水蝕刻 Pd，但王水可能會造成奈米碳管產生結構性缺陷，因此定義電極圖案的方法是採用掀離(lift-off)法。

先使用 NDL-Clean Track 上正光阻(DSE)以及 NDL-E-beam 進行源極與汲極金屬層光罩曝光，之後使用 NDL-Clean Track 進行顯影，接下來使用國立交通大學博愛校區奈米中心 Helix Sputter 濺鍍 Pd，先將晶片放進濺鍍機，等到金屬濺鍍機之真空腔體之真空度到達 1×10^{-6} Torr 左右，在通入氬氣(Ar)於腔體，此時腔體壓力設定為 4×10^{-3} Torr，再用 Sputter 之直流槍(DC gun)所承載鈀(Pd)金屬靶以 30W 之定功率方式點起電漿，利用 Sputter 機台之 shutter 開關來控制濺鍍時間，吾人先進行前濺鍍(Pre-Sputter)5 分鐘，此時 shutter 開關為關閉狀態，再來關掉 DC gun 電源且停止通入 Ar，再讓濺鍍機台抽真空 1 小時，如此可將原本金屬靶上面之雜質有效去除且可降低濺鍍機腔體中之雜質，接下來再通入 Ar，同樣將壓力設定 4×10^{-3} Torr 且用 DC gun 以功率 30W 濺鍍 Pd，此時 shutter 開關為開啟狀態，製成時間約為 40 分鐘，藉由 ET4000 量測金屬之膜厚，可得知此方式所得到金屬薄膜厚度約為 100nm。

然而對於一般元件而言金屬薄膜厚度對於電性是沒有多大的影響，但由於 Pd 本身的阻抗就比較高，Pd 之電阻係數約為 $0.11 \mu\Omega/\text{m}$ ，對比於其他常用金屬如 Pt($0.098 \mu\Omega/\text{m}$)、Ni($0.0142 \mu\Omega/\text{m}$)、Au($0.022 \mu\Omega/\text{m}$)，Pd 之電阻係數高出不少，若金屬所造成之電阻過高，對於本論文要研究之金屬與碳管接觸阻抗勢必提高誤差之可能性，故在此沈積較厚之 Pd 金屬薄膜以減低其金屬電阻。

2-4-5 掀離法完成金屬電極製程

濺鍍金屬薄膜完成後，將晶片放入裝有丙酮溶液之培養皿中，利用超音波振盪器進行掀離法製程，其時間約為 10 分鐘，再用去離子水浸泡 5 分鐘，此時金屬電極圖形大致完成，再放入乾淨之丙酮溶液，同樣利用超音波振盪器進行震盪約 3 分鐘，以去除殘留在晶片之不必要碳管粉末以及金屬碎屑，最後用去離子水浸泡 5 分鐘，即完成掀離法製成，製作出金屬電極圖形，此時可用 NDL in-line SEM 來觀看製作成功之金屬電極圖案，亦可發現金屬間偶而搭有奈米碳管(如圖 2-5)

2-4-6 使用 BOE 進行濕蝕刻去除晶背之界電層

最後再將晶片背後之介電層去除，雖然 BOE 對於 LPCVD 所沈積之 SiN 有著緩慢之蝕刻率，其蝕刻率約為每分鐘蝕刻 1 奈米 (1nm/min)，但仍可將 SiN 去除乾淨，去除晶片背部介電層之原因為本論文元件為被閘極式碳管電晶體，可藉由背部閘極偏壓調變碳管電晶體之導通電流，量測時可利用機台 Chuck 對晶片背部加與偏壓調變之。

對應於一般元件製成，此時理應於晶片背部鍍上金屬膜以確保晶片背部產生原生氧化層，但對於本論文研究之元件，背部原生氧化層之電阻不會造成太大影響，且若鍍上其他種類金屬膜亦可能會影響到之後進行各種後處理製程，是故在此並不於晶片背部鍍上金屬膜，此時亦完成元件製作過程。

2-4-7 高溫退火改善金屬與碳管之接觸面

相關文獻[36]指出，低溫熱鍍法所製造出碳管元件，不同金屬與碳管之間因黏著與溼潤作用力強弱不同而有不同的覆蓋能力，然而本實驗室同仁亦研究出高溫退火可提高覆蓋程度，因此本實驗將製作完成之元件放入 NDL 提供之金屬快速退火爐(AG-610)，退火溫度為 600°C 時間為 3 分鐘，其目的是要提高金屬與碳管之間的覆蓋性。

2-5 元件電性量測與材料分析

2-5-1 直流電性量測

製作完成之背閘極奈米碳管電晶體，在常溫狀況下使用針測台，利用 Agilent4156 半導體參數分析儀進行直流電性量測，分別可測得背閘極偏壓對應於汲極電流(I_d-V_g)與汲極偏壓對應於汲極電流(I_d-V_d)電性數據，也可用四組探針量測方式來取得 Pd 金屬與奈米碳管間之接觸阻抗。

2-5-2 掃描式探針顯微鏡(SPM)分析

利用 NDL 的大試片掃描探針顯微鏡(Veeco D5000 SPM)對於所購置之奈米碳管進行分析並統計此次旋塗碳管方式所造成之實際碳管分佈情況，使用 Tapping Mode 可觀察表面高低起伏，由於使用的碳針針尖直徑雖在 7nm 以內，但仍高於奈米碳管直徑約一個數量級左右，故無法由 X-Y 平面量測出正確碳管直徑，此數據對比實際值會有擴大的現象，故吾人採用高度(Z 軸)數據去推算奈米碳管之管徑與奈米碳管束之根數。

2-5-3 拉曼分析

利用拉曼分析本論文所使用之奈米碳管，藉此可得知此奈米碳管直徑大小、旋度(Chirality)、半導體性奈米碳管與金屬性奈米碳管比例、旋度(Chirality)與奈米碳管缺陷多寡。

2-5-4 高解析度穿透式電子顯微鏡分析

吾人針對前處理之於奈米碳管影響進行結構分析，使用高解析度穿透式電子顯微鏡分析(HRTEM)分析奈米碳管管壁是否有碳管元件製程中所殘留之化學或有機藥劑，如奈米碳管配置或黃光製程。吾人亦觀測了前處理後是否有助於清除奈米碳管管壁之殘留物，同時亦可得知化學電漿前處理後奈米碳管是否有遭受結構性破壞。



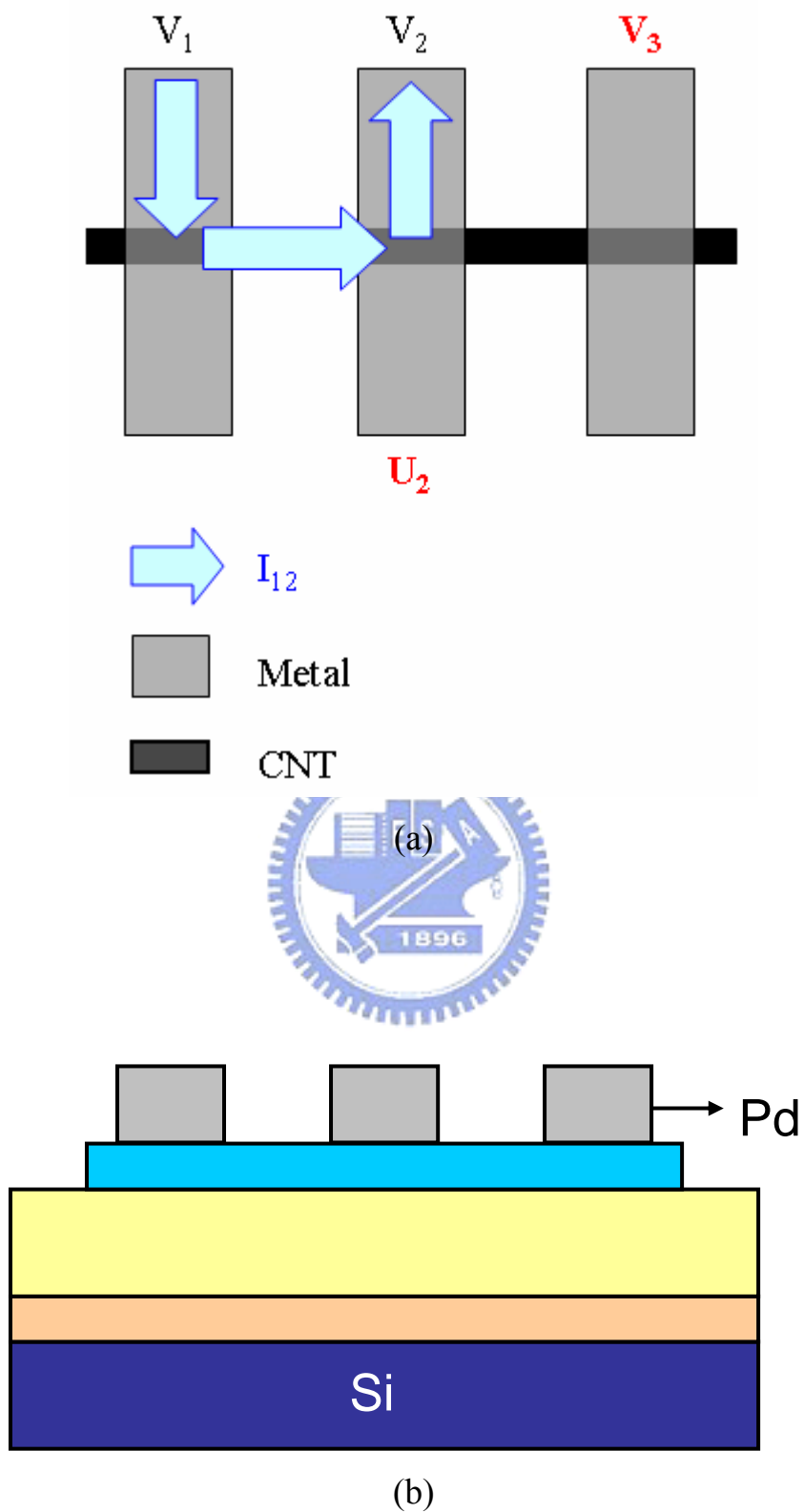
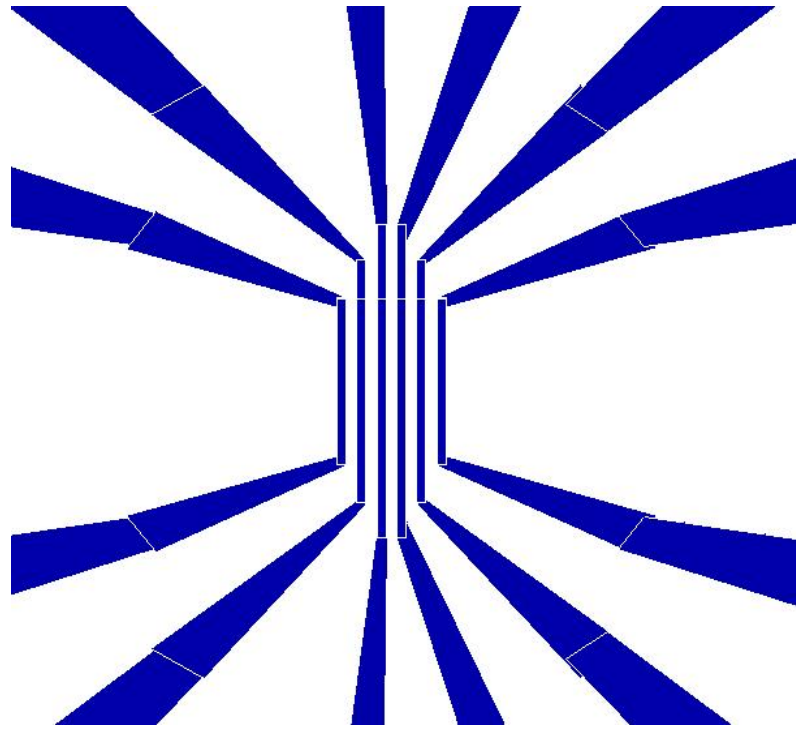
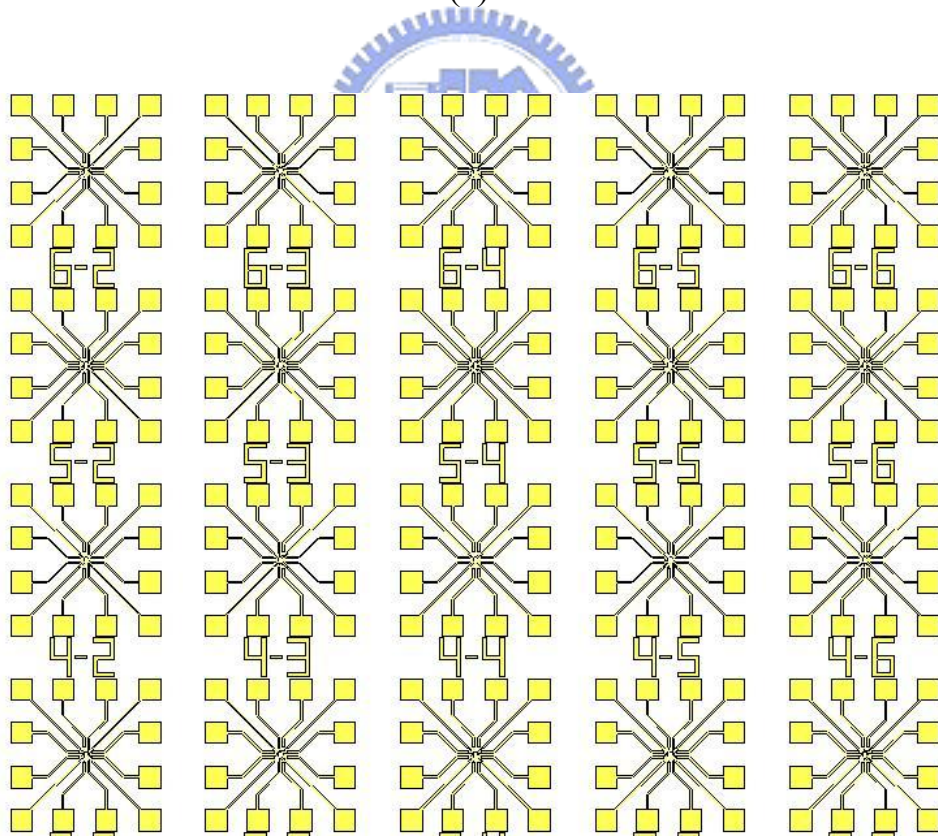


圖 2-1 奈米碳管與金屬之接觸阻抗三接點量測示意圖：(a)俯視圖(b)側面圖。



(a)



(b)

圖 2-2 三接點量測元件光罩設計圖：(a)雙向指狀設計圖(b)單元陣列重複元件光罩設計示意圖。

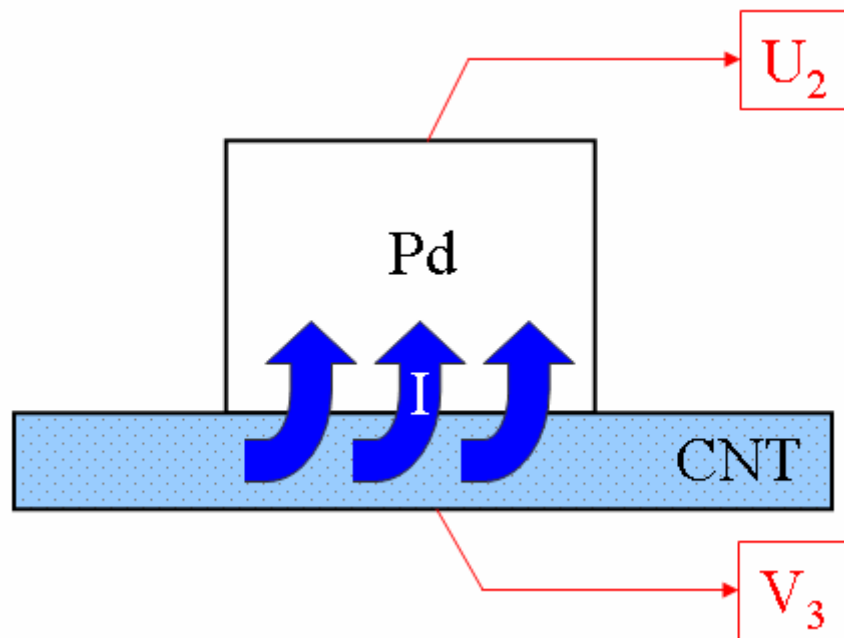


圖 2-3 金屬與碳管間電流流向示意圖，由此可得知 V_3 與 U_2 間之壓降處以電流 I 可得接觸阻抗。

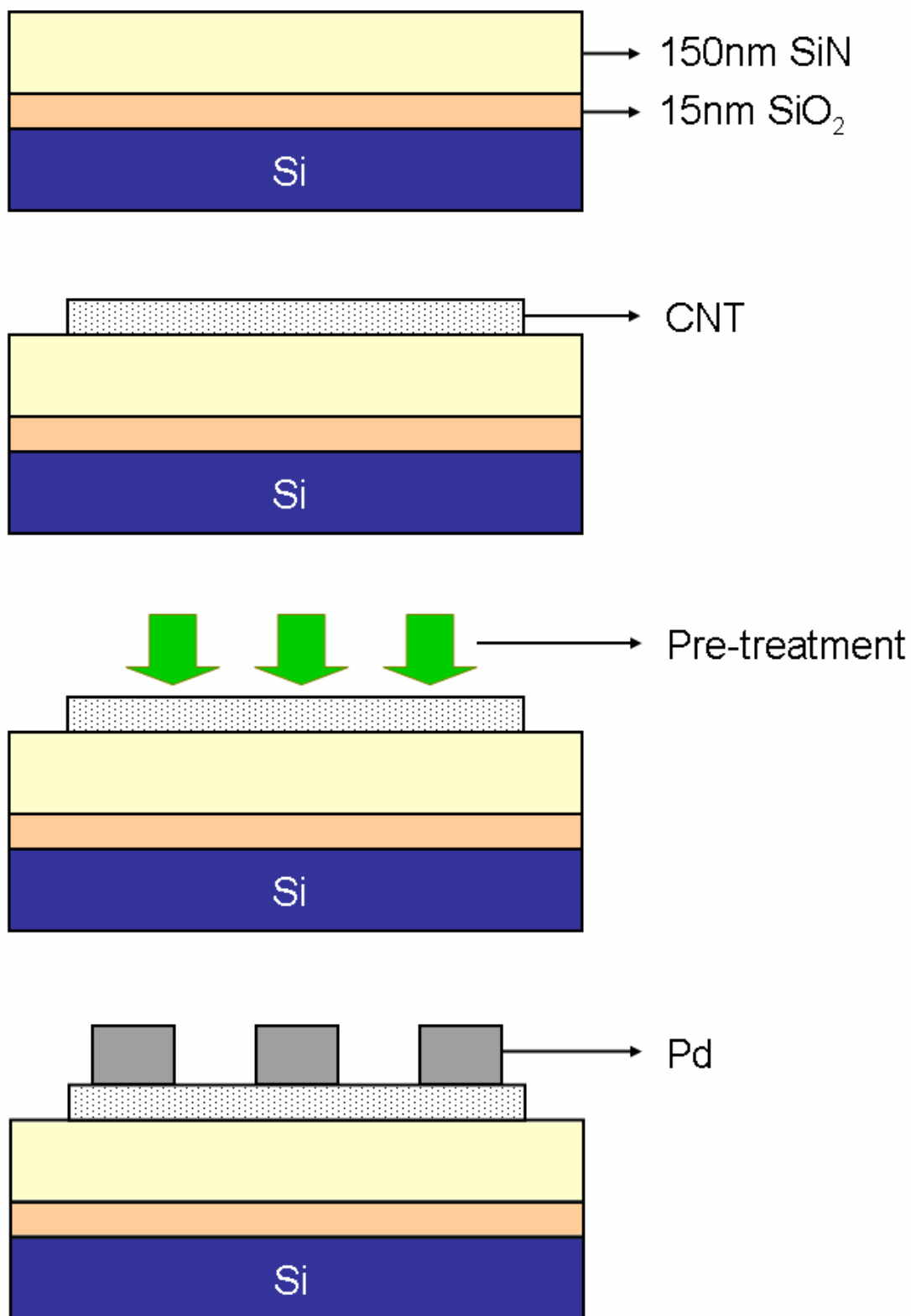


圖 2-4 元件製程示意圖。

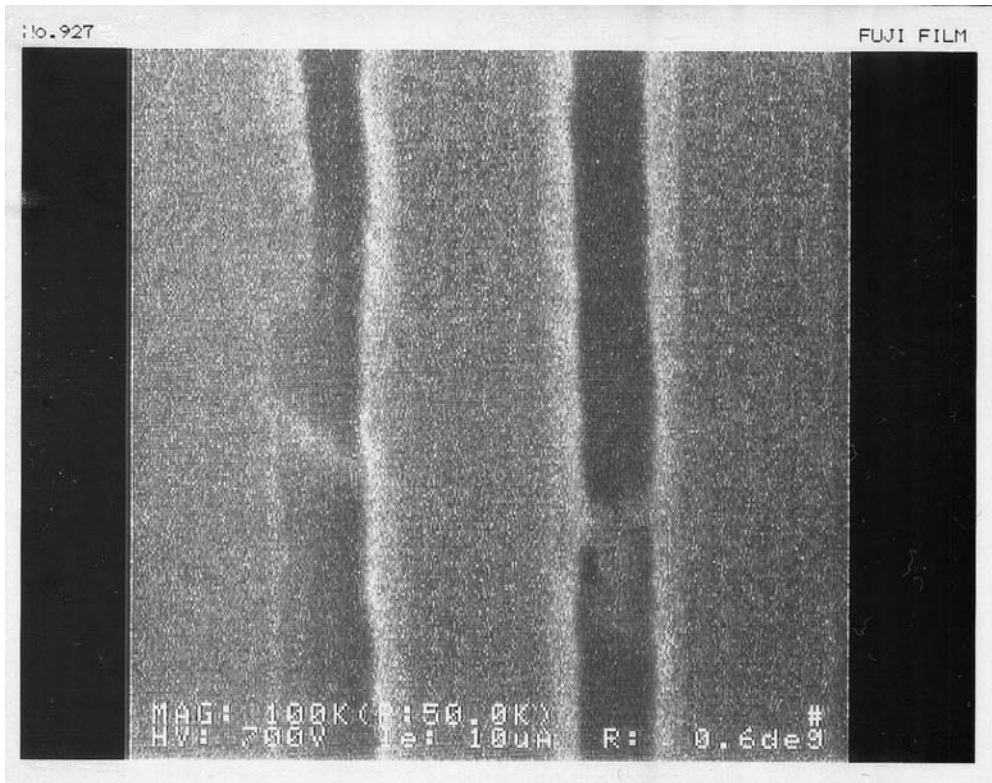


圖 2-5 元件 SEM 圖，由圖可見有三根金屬電極壓在奈米碳管上。

表 2-1 前處理條件整理。

化學濕式浸泡處理	化學電漿處理
ACE 常溫浸泡 10 分鐘	10W 之 N ₂ 電漿轟擊 30 秒
王水 60°C 浸泡 10 分鐘	20W 之 N ₂ 電漿轟擊 30 秒
H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ 75°C 浸泡 10 分鐘	10W 之 NH ₃ 電漿轟擊 30 秒
CH ₃ COOH 常溫浸泡 10 分鐘	

備註：所有試片完成後皆進行 600°C 退火，時間為 3 分鐘。



第三章 碳管與 Pd 接觸阻抗分析

3-1 碳管之拉曼分析

3-1-1 拉曼分析

一開始針對本論文所使用的奈米碳管進行材料分析，此碳管為 Nanoamor 公司所販售之 CVD 奈米碳管。奈米碳管最常使用之材料分析為拉曼光譜分析，拉曼分析乃由入射短波長光源(如 He-Ne laser (632.8nm))，藉由光子與奈米碳管表面原子之聲子(Phonon)產生能量之交互作用，如此改變反射光子頻率，進而推算出碳管之原子因共振所產生的拉曼聲子能量，由入射光與反射光頻率之差值測得奈米碳管之電性與結構。

利用拉曼分析奈米碳管，其拉曼光譜振動模式共有三種：徑向呼吸模式(Radial breathing modes, RBM)、拉伸振動模式(Tangential modes, G-Band)、缺陷振動模式(D-Band)。

製作拉曼分析試片方式為將奈米碳管粉末直接放置於已成長 SiO₂ 之晶片表面，再用 He-Ne 雷射光源(波長 632.8nm)打在奈米碳管粉末上進行拉曼分析。

3-1-2 奈米碳管之 RBM 分析

奈米碳管 RBM 振動模式是由於碳原子於軸徑方向震盪所測得之訊號(如圖 3-1(a))，此可用來分辨此碳管粉末是否存有單壁奈米碳管，其拉曼頻譜之峰值座落在 100cm⁻¹ 到 300cm⁻¹ 之間，文獻[39]表示此 RBM 峰值亦可用來分析奈米碳管之管徑大小，而其數學關係可以表示為其數學關係式約為 $W_{\text{RBM}} = A/d + B$ ，此 A 與 B 乃經驗常數，d

值乃單壁奈米碳管直徑值，在本實驗之拉曼分析條件下，對放置於 SiO₂ 上且分離之奈米碳管而言，A 值為 248、B 值為 0。

由於碳原子的共振模式屬於簡諧運動(Harmonic vibration)，吾人需使用勞倫茲分佈(Lorentzian distribution)函數來趨近 RBM 振動模式的峰值訊號，如此來分析 RBM 振動模式測得之各個峰值，如果符合勞倫茲分佈則可判斷為 RBM 振動模式所產生之峰值，若不符合則可能為分析系統本身所造成之雜訊峰值。

由圖 3-2 顯示此次拉曼分析存有數個峰值，再藉由勞倫茲分佈函數趨近計算得知本次分析實有兩 RBM 振動模式之峰值，分別為 219.18cm⁻¹、236.385cm⁻¹ 與 250.311 cm⁻¹(如圖 3-3)，透過數學關係式可算得其直徑分佈為 1.13nm、1.05nm 與 0.99nm，此結果與 Nanoamor 公司所提供之碳管直徑規格差距不大。

3-1-3 奈米碳管之 G-band 分析

G-band 所測得知拉曼頻譜峰值，其代表碳原子之相對震盪關係，此可分為兩種震盪方向，其一為碳原子沿管軸震盪，此震盪所測得之為 G⁺峰值，另外一個峰值則是碳原子沿奈米碳管周圍曲面震盪而得到，此為 G⁻峰值(如圖 3-1(b))，其座落於拉曼頻譜中較低頻率之位置，是由於碳管曲率關係弱化了碳原子於奈米碳管之切線方向震盪能力。

由 G⁻峰值之寬窄亦可判斷半導體性與金屬性碳管之數量多寡，由於金屬性碳管具較多自由電子，此連續之自由電子使得金屬性之碳管具有較寬之 G⁻峰值訊號。圖 3-4 為 Nanoamor 公司販售之 CVD 奈米碳管拉曼 G-band 頻譜數據，起初觀看拉曼頻譜似乎只有單一 G-band 峰值，但在使用勞倫茲分佈函數趨近後，可以明顯的發現 G-

峰值的存在，且此峰值寬度相當寬，由此可得知此碳管粉末成份大多為金屬性奈米碳管，雖然碳管成份大多為金屬性碳管對應用於電場效應開關元件來說並不適當，但此特性對於本實驗研究具有正面之幫助，因本實驗主要是研究碳管與金屬間之接觸阻抗，若奈米碳管絕大多數為金屬性，則元件上之奈米碳管處較不會在通道關閉狀態，因此接觸阻抗數據之正確性會更高。

3-1-4 奈米碳管之 D-band 分析

D-band 為缺陷振動模式，就應用上而言此為測得奈米碳管之缺陷多寡，缺陷之多寡由 D-band 峰值之高低決定，峰值越高則缺陷越多，通常使用扣除基準面(Reference plan)值後的 G-band 峰值與 D-band 峰值之面積比例(如圖 3-4)來判斷奈米碳管品質優劣，此為 G/D ratio，此值越高代表碳管品質越好。由圖 3-5 表示此次使用之 CVD 碳管之 D-band 峰值面積為 39425.435，圖 3-6 表示 G-band 面積為 838222.3，所以得到 G/D 比值為 21.260，由此可見此碳管粉末品質卓越。

3-2 掃描式探針顯微鏡分析碳管

本實驗是將配置好之奈米碳管溶液用旋塗方式隨機分佈於晶片各處，然而為了解碳管分佈狀況，本實驗利用 NDL 大試片掃描探針顯微鏡(Veeco D5000 SPM)來進行物理分析。由圖 3-7 可得知此次分析之 Z 軸高度為 4.5nm 左右，搭配上拉曼分析所得知碳管平均直徑為 1.13nm 左右，由此可知此次分析之物體為奈米碳管束，約有 $4 \times 4 = 16$ 根。

此分析重複進行並且統計數據，我們可以得到實際碳管分佈情況，由表格 3-1 可得知碳管分佈大多為碳管束型態，其因長度較長之

奈米碳管有著較大之凡得瓦力而導致碳管與碳管間不易分離。

3-3 不同前處理之碳管與 Pd 之接觸阻抗量測分析

3-3-1 奈米碳管電晶體之電性分析

元件製作完成後，先量測無前處理之奈米碳管電晶體之電性以及碳管與 Pd 之接觸阻抗。一開始吾人由掃描背閘極電壓方式尋找有搭到碳管之元件，方法是先將汲極加固定偏壓 1V，源極設為接地，此時將背閘極偏壓定為由 10V 掃描至-10V。若金屬電極有接觸到到碳管，則會有電流流過源極與汲極之間，由圖 3-8 可以發現此元件有些微之場效調變能力，代表著有接觸到半導體性碳管，且此元件特性為 P-type，與先前利用功函數評估之元件特性相同。接下來再將背閘極偏壓定在-20V，改變汲極偏壓，由 0V 掃描至 10V 可得元件之 I_d - V_d 電性關係(如圖 3-9)，可以明顯的發現金屬與碳管間存有相當大的位障存在，此原因為本元件製作時是利用掀離法之方式製作，濺鍍金屬時之基板溫度不可太高以避免光阻硬化導致無法掀離，又因濺鍍金屬時，基板溫度較低，濺鍍時沈積於基板上之金屬無法有較大之能量進行遷移動作導致金屬對於碳管本身的包覆性不佳，所以有著一定數量之孔隙在碳管與金屬之間，金屬與碳管之接觸面積降低導致接觸阻抗的提昇。

如上述之原因吾人將接下來量測之元件皆先用 600°C 之退火條件以改善金屬與碳管之間包覆性問題，由圖 3-10 可以發現退火後之元件 I_d - V_d 特性以較先前改善許多。

由本實驗室薛聖銘學長論文[40]表示，在一般環境量測下因水氣附著於碳管之上，水氣乃是極性分子會因背閘極的偏壓、掃描方向及掃描區間的大小使其轉變之極性，因極性之轉變進而改變通道上之半

導體性奈米碳管的能帶，故元件之直流電性量測因極性分子而有遲滯現象(Hysteresis)產生，導致臨界電壓(V_{th})有大幅移動的現象，由圖 3-11 亦發現此現象。

在拉曼評估碳管特性時已證實此碳管大多為金屬性碳管，但藉由直流電性量測結果發現，奈米碳管元件仍有些許之場效調變能力，亦出現遲滯現象，故為取得導通之碳管與金屬間接觸阻抗數據，吾人在量測時皆將背閘極偏壓設定為-20V 以確保元件上所接觸到之奈米碳管皆為導通狀態。以避免量測到之接觸阻抗包含了碳管與金屬間之蕭基位障。

利用三接點接觸阻抗量測中，若將背閘極偏壓設定在-20V，此時代表著所有搭到之碳管皆為導通狀態， V_3 所量測到之電壓值代表為接觸點之碳管電壓，由圖 3-12 可以發現此電壓訊號與電流趨勢完全相依，代表著碳管可以完全傳遞電壓訊號。最後利用三接點量測結構可以測得奈米碳管與金屬間接觸阻抗，圖 3-13 可以發現奈米碳管與金屬間之接觸阻抗相當低，此時有一點需特別注意，吾人必須釐清單一碳管與金屬之接觸阻抗，所以量測之後利用 NDL-InLine SEM 去證實所搭到碳管根數，由本實驗室經驗得知由 SEM 無法證實所看到之奈米碳管是否為單根，加上本實驗亦利用拉曼分析與 AFM 統計了碳管分佈狀況，幾乎以碳管束型態存在著，平均每一束大約為 25 根左右，故吾人將先前所得到之接觸阻抗除以碳管根數可得單一根碳管與金屬間之接觸阻抗，圖 3-14 表示數組元件所量測到之接觸阻抗。

3-3-2 電漿轟擊前處理之碳管與 Pd 之接觸阻抗

先前提到本實驗主要目的為清除原先碳管管壁上吸附之殘留物，並評估常用製程蝕刻與清洗製程會不會傷害碳管，因此做了許多

製程變因來測試。利用電漿轟擊前處理之條件本實驗選擇了 N_2 與 NH_3 兩種製程氣體，兩種條件皆只用 10W 之低功率轟擊 30 秒以避免高能量之電漿傷害到碳管本身，經由三接點量測結果，圖 3-15 表示了 N_2 電漿前處理條件所得到的接觸阻抗，圖 3-16 表示了 NH_3 電漿前處理條件所得到的接觸阻抗，經由上兩種條件比較，似乎 NH_3 電漿前處理對於碳管與金屬間之接觸阻抗有著負面的影響，推測 NH_3 電漿對於碳管本身造成了某種程度的傷害導致其缺陷增加，進而造成碳管之傳導率不佳且與金屬間之能障提高，然而 N_2 電漿前處理似乎對於碳管本身並無造成較大之影響。

先前實驗經驗所得，高瓦數電漿確實會破壞奈米碳管之結構性，是故本實驗在將 N_2 電漿前處理之瓦數提高至 20W，前處理時間同樣是 30 秒，由圖 3-17 可以得知與 10W 電漿處理情況差不多，但量測多組元件可以發現某些元件會有些電流不穩定現象(如圖 3-18)，推測是此功率條件已有可能傷害到碳管之結構。此電漿前處理製程亦回應了先前本實驗室製作上閘極碳管電晶體失敗之原因，因利用 PECVD 沈積上閘極介電層時所用之沈積功率皆達到 50W 以上，已經將絕大多數之碳管破壞殆盡。

3-3-3 化學溶液前處理之碳管與 Pd 之接觸阻抗

除了使用電漿前處理以去除奈米碳管管壁之殘留物，本實驗亦嘗試化學溶液浸泡方式，條件有 ACE，因其為掀離法使用之有機液體，經由長久實驗得知此液體對於碳管本身並無傷害性，故將此變因列入實驗條件，另外亦將 75°C 之 H_2SO_4 加上 H_2O_2 混合溶液列入，因此條件為成熟之半導體去除有機物質製程，此外還有將 60°C 之王水條件加入變因，因此溶液為少數可蝕刻 Pd 之液體，藉此評估碳管是否

可以承受此強氧化劑而不至傷害其本身，最後亦利用室溫下之 CH_3COOH 液體，用此弱酸性液體期望在不傷害碳管之下亦可以去除管壁之殘留物。

同樣先利用掃描背閘極電壓方式尋找成功之碳管，可以發現浸泡過 H_2SO_4 加上 H_2O_2 與王水條件下之碳管電晶體成功機率較低，即使找到有幾個成功之元件，其電性相對而言亦較差(如圖 3-19)，圖 3-20 與圖 3-21 分別為王水與 H_2SO_4 加上 H_2O_2 溶液條件之碳管與金屬接觸組抗，文獻上[30,41]亦提到，強氧化劑(H_2SO_4 、 HNO_3 與 H_2O_2)會侵蝕碳管之缺陷處，導致缺陷程度提高，加上這兩種條件都在較高溫度下進行，大大增加了氧化劑之氧化能力，雖然有可能去除碳管管壁上吸附之有機物，但錯誤的條件對於應用於碳管電晶體元件製程上是有負面的影響。

圖 3-22 與圖 3-23 分別為 ACE 與 CH_3COOH 前處理條件下碳管與金屬之接觸阻抗，與先前無處理元件之接觸阻抗差不多，原因可能有兩種，第一個為此兩條件皆無法有效去除碳管管壁之吸附物，或者是後處理製程中已去除了管壁上之附著物，造成所有不傷害奈米碳管之變因皆無明顯之接觸阻抗變化。

3-4 前處理製程後奈米碳管之拉曼分析

3-3 節中已經探討了多種前處理製程對於碳管所造成之影響，接下來將利用拉曼分析來了解經由前處理後碳管之缺陷狀態，藉此可以幫助了解碳管適合那種製程條件，首先將每一種前處理條件進行拉曼分析，可得到各種條件之拉曼 G-band 與 D-band 峰值圖，圖 3-24 為 ACE 前處理條件下之碳管拉曼分析圖，接下來計算其 G/D ratio 值，可以得知 D-band 之峰值面積為 36341.61 (如圖 3-25)，G-band 之峰值

面積為 299771.225 (如圖 3-26)，G/D ratio 值為 8.248，利用相同方式分析所有前處理條件，進行統計，由表格 3-2 可以得知所有條件之 G/D ratio 值。

由表格 3-2，可以得知所有碳管之 G/D ratio 值皆比純粹分析碳管粉末之 G/D ratio 值要來的低，此乃因為實做上所利用之碳管溶液皆已進行了 2 天以上之超音波震盪，加上要分析碳管前處理製程時用肉眼已可發現原先震盪之碳管溶液發生了碳管叢集現象，是故再補上超音波震盪兩天，如此長時間之超音波震盪已對奈米碳管造成一定程度之結構性損傷，表格 3-2 亦表示 ACE、 CH_3COOH 與 N_2 電漿轟擊對於奈米碳管有著較輕微的影響。碳管在經過 4 天以上的超音波震盪後，實際碳管的缺陷處大為增加[42]，所以高溫王水與 H_2SO_4 對於缺陷處增加的碳管有著更大之氧化力，故 G/D ratio 比值較低。10W 之 NH_3 電漿轟擊對於碳管確實有較負面之影響但不至於完全破壞。

3-5 奈米碳管之高解析穿透式電子顯微鏡分析

在上述量測分析中，吾人對於有機會將奈米碳管管壁之吸附物去除且不傷害碳管之條件，利用用高解析度之穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) 來觀察奈米碳管管壁上是否有吸附物的存在。

本實驗首先觀測的是只浸泡於 DMF 之碳管，首先將浸泡好震盪過之碳管溶液用滴管吸取出來，再將碳管溶液液體滴至雷絲(Lasi)銅網上面，特別注意一點，銅網上之雷絲與碳膜易因較大之物理力而脫落，故不用滴定方式轉移液體，而是採用毛細原理將液體轉移至銅網上，接下來利用有著易揮發性且不易與碳管產生吸附物之 ACE 清洗銅網以去除不必要之雜質，等到銅網已無液體吸附即可進行 HRTEM 觀測。圖 3-27 可以發現單純浸泡過 DMF 溶液之碳管確實有著一定程

度之吸附物，進一步觀察可以發現此吸附物之原子影像並無晶體結構，故可推論此吸附物為 DMF 所導致。

接下來要分析經由 20W 之 N_2 電漿轟擊是否仍存有吸附物，製作試片之方式如下，先將碳管液體以旋塗方式隨機分佈於晶片表面，在將晶片放入 PECVD 腔體中進行 20W 之 N_2 電漿處理，接下來將晶片置於含有 ACE 溶液之培養皿中，接下來進行超音波震盪將晶片上之碳管震落，利用滴管吸起培養皿中之 ACE 溶液，同樣的利用毛細原理將 ACE 溶液中之碳管轉移至銅網上面，經由 ACE 溶液震盪下來之碳管溶液所含有之碳管數量較少，故滴定之步驟要多次進行，以提高碳管落於銅網上之機率。由圖 3-28 可以發現以 20W 之 N_2 電漿轟擊並無法完全去除 DMF 之吸附物，但是與圖 3-27 比較，吸附物似乎有少量去除，推測再提高電漿轟擊之製程時間可以有效去除管壁上之吸附物，然而有一點仍需考慮，長時間之 N_2 電漿轟擊亦有可能造成碳管之結構性損害。

由於 3-3 節中發現到，似乎許多種變因條件之接觸阻抗無極大之差異，且由 30 秒之 20W 之 N_2 電漿處理條件之 HRTEM 觀測發現亦無法有效去除碳管管壁吸附物，且所有之試片皆有著 3 分鐘之 600°C 退火處理，所以本實驗亦利用 HRTEM 觀測 600°C 退火處理條件下之碳管狀況，利用同樣的方式去製作 600°C 退火處理後之 HRTEM 觀測試片後，由圖 3-29 可以發現 600°C 處理可以去除碳管管壁上之吸附物，但觀測此試片其他碳管時亦發現到有未清除乾淨之情形發生(如 3-30)，推測此方式雖可以去除碳管管壁上之 DMF 吸附物，但退火時間必須拉長，如此應可有效去除不必要之吸附物。

本論文之元件製程是利用掀離法製作之，所以製作過程中晶片旋塗上碳管後要進行曝光顯影來開出元件圖形，此步驟碳管會與光阻接

觸，黃光製程後則是濺鍍上 Pd 金屬，吾人必須考慮 Pd 金屬與碳管間是否存有黃光製程所造成之吸附物存在，所以本實驗亦製作了曝光顯影後之碳管 HRTEM 試片，藉此觀測實作上所造成之影響。製作試片之方式是先將碳管旋塗於晶片之上，在將晶片進行 3 分鐘之 600°C 退火先行去除碳管管壁上大部分之 DMF 吸附物，在將此晶片旋塗上光阻，利用曝光機台進行整片晶片空曝，此步驟表示晶片上之碳管上之光阻皆已曝光，表示著此晶片上所有碳管狀態皆跟掀離法製程之碳管與金屬接觸部位狀態相同，之後進行顯影，同樣的此晶片浸用 ACE 溶液進行超音波震盪，用毛細現象將碳管轉移至銅網上面。由圖 3-31 可以發現有一定數量之吸附物存在於碳管管壁之上，推測絕大多數為光阻所引起的，可以得知的是 ACE 並無法有效去除黃光製程所造成之光阻吸附物，同時此吸附物確實存在於碳管與金屬之間。同時由 3-3 節電性量測結果可推測此吸附物亦有可能藉由 600°C 退火製程去除之。



3-6 結論

藉由上述討論可以得知獲得較有效用之處理以利於去除碳管管壁上之有機吸附物，且可由各種處理條件之拉曼分析中評估，各種製程對於奈米碳管所造成的影響。

藉由 HRTEM 發現 600°C 之退火有著一定成效之去除碳管管壁吸附物能力，只要藉由拉長退火製程時間相信可以有效清潔奈米碳管管壁，且此製程同時增加碳管與金屬包覆程度而大大降低碳管與金屬之接觸阻抗。

經由拉曼分析之 G/D ratio 得知，長時間的超音波震盪會降低 G/D ratio 比值，ACE 與 CH₃COOH 對於碳管之碳碳鍵結沒有顯著的

影響，是適合之元件製程條件。文獻[41]上有提及強氧化劑雖然可以拿來純化奈米碳管，但不適當的條件對於碳管反而會造成傷害，由拉曼 G/D ratio 也可看出強氧化劑的影響，但藉由改變氧化劑的濃度與溫度與浸泡時間應可提高碳管之純度，且可清除管壁之吸附物，此方面仍待實驗研究。

由電性與拉曼分析可得知，短時間低功率之 N_2 電漿處理對於碳管六環狀之碳碳鍵結影響不大，評估元件製程中仍可進行此方面處理。低瓦數之 NH_3 電漿處理因有 H 離子之因素對於碳管之碳碳鍵結破壞性較大，應盡量避免之。

此外實務經驗得知 PECVD 沈積薄膜製程確實對於碳管有著顯著之負面影響，故若製作閘極不與金屬重疊之碳管電晶體，採用部份區域下閘極電晶體製作方式較佳，如此可避免掉高能量離子之破壞，在本人實驗實做上亦曾作過利用 Focus Ion Beam(FIB)機台進行碳管電晶體製作，方法是先將碳管旋塗於介電層上，利用 FIB 之 Ion Beam 觀測碳管之所在位置，在將純 Pt 金屬直接濺鍍在碳管上而形成源極跟汲極，但是相同的此製程仍因高能之離子破壞碳管而導致失敗，無法量測到任何電性，同時在用 Ion Beam 觀測碳管所在位置時可以發現影像中之碳管會漸漸消失不見，亦是因為高能離子轟擊而導致的。

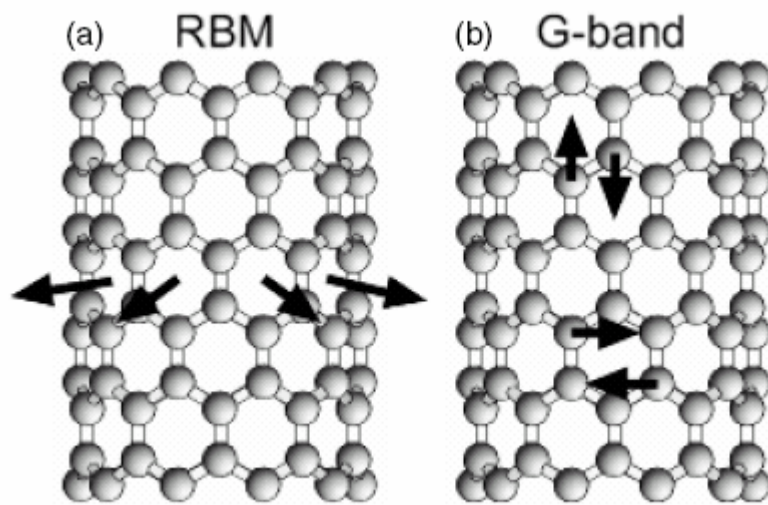


圖3-1 碳管中碳與碳原子間之震盪模式(a) 圖為 RBM震盪模式 (b) 圖為G band震盪模式。

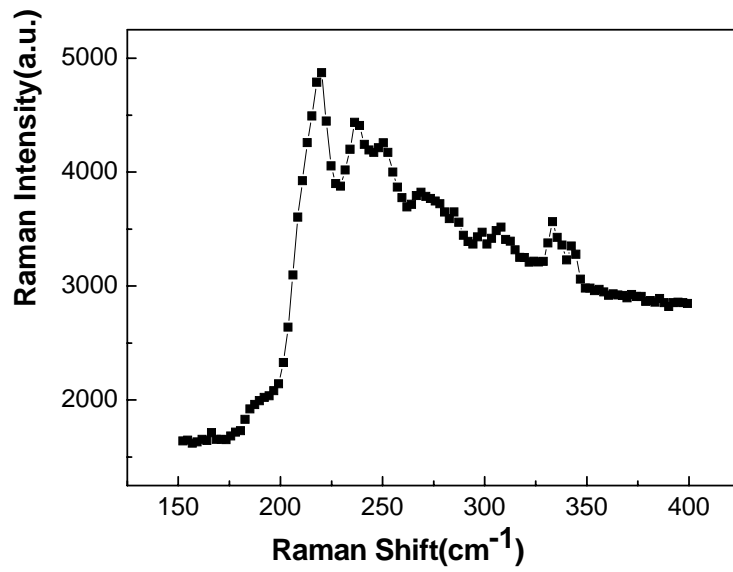


圖 3-2 利用拉曼分析 Nanoamor 公司所販售之 CVD 奈米碳管的 RBM 峰值。

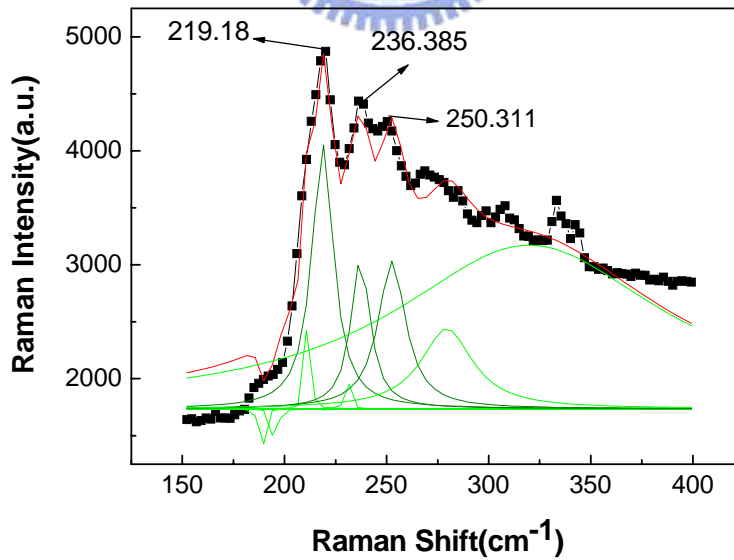


圖 3-3 將圖 3-2 中的 RBM 峰值利用勞倫茲分佈函數趨近以取得真正奈米碳管之 RBM 峰值。

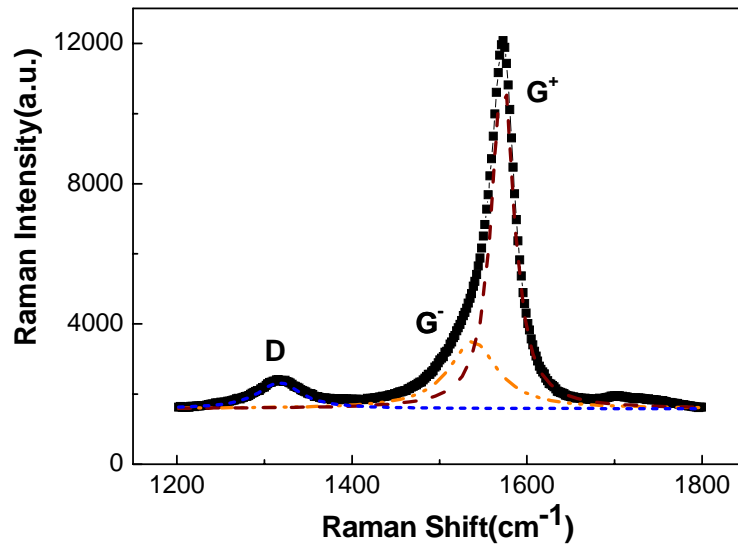


圖 3-4 利用拉曼分析 Nanoamor 公司所販售之 CVD 奈米碳管的 G-band 峰值與 D-band 峰值。

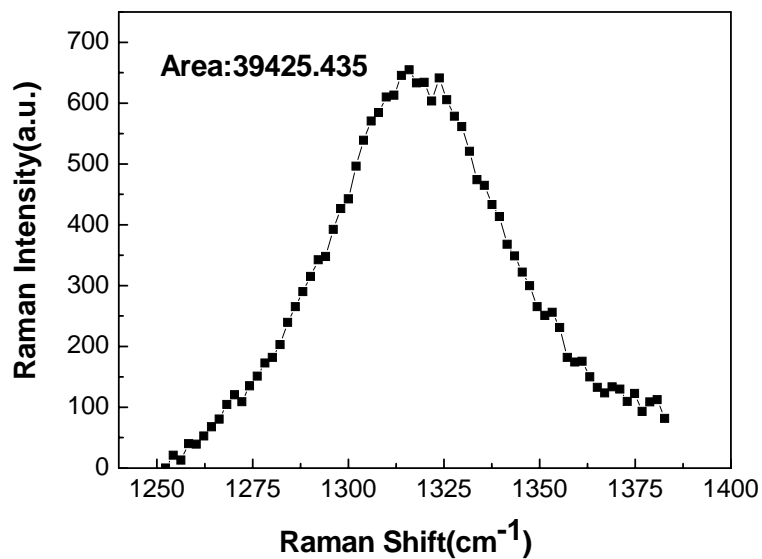
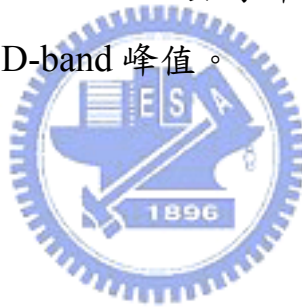


圖 3-5 積分法計算 D-band 峰值下之面積。

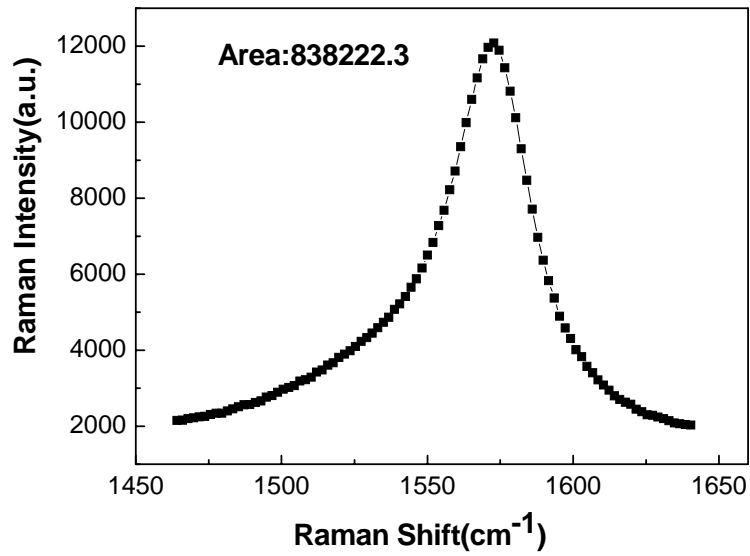


圖 3-6 積分法計算 G-band 峰值下之面積。

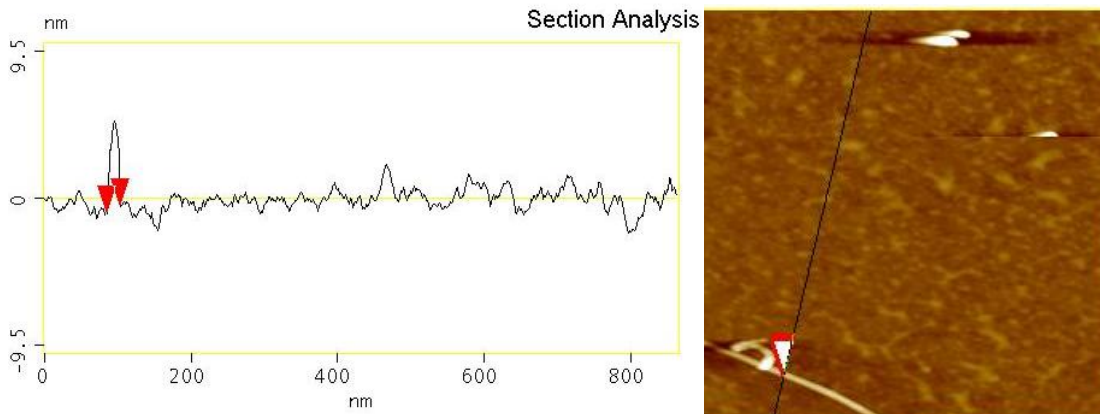


圖 3-7 掃描探針顯微鏡奈米碳管束之 Z 軸高度約為 5nm 左右。

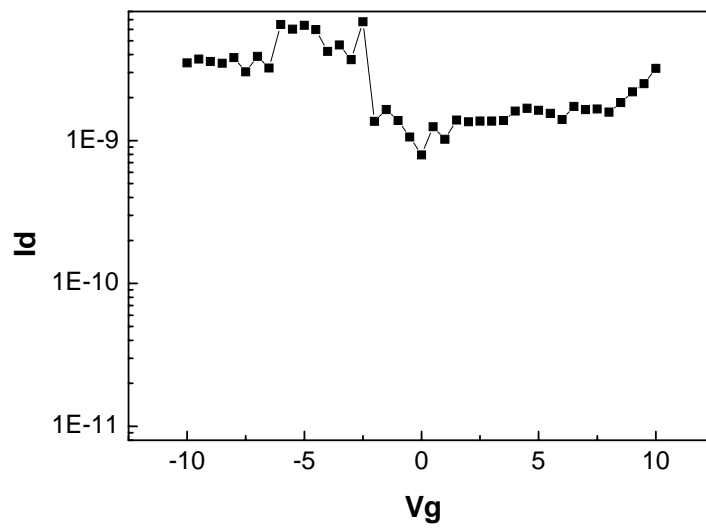


圖 3-8 背閘極奈米碳管電晶體之 I_d - V_g 電性圖。

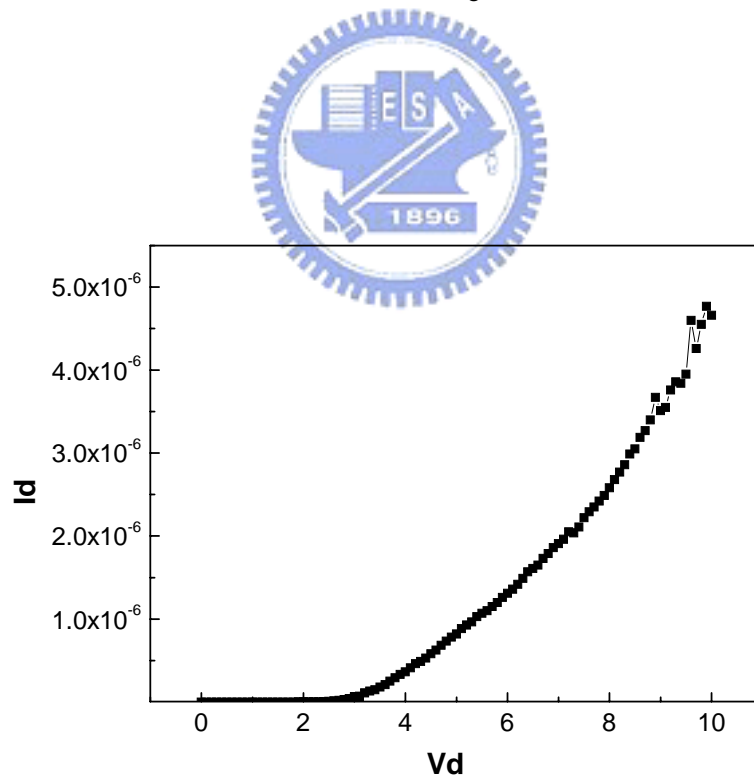


圖 3-9 背閘極奈米碳管電晶體之 I_d - V_d 電性圖。

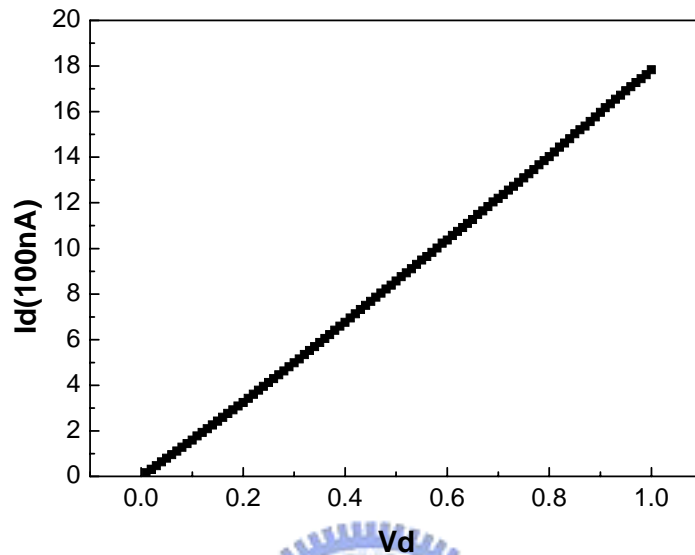


圖 3-10 600°C 退火後再次量測背閘極奈米碳管電晶體之 I_d - V_d 電性圖。

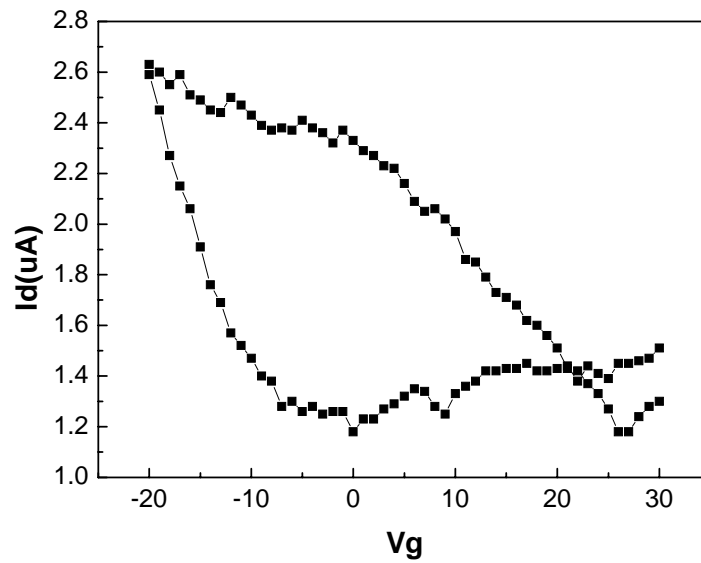


圖 3-11 背閘極奈米碳管電晶體之遲滯效應電性圖。

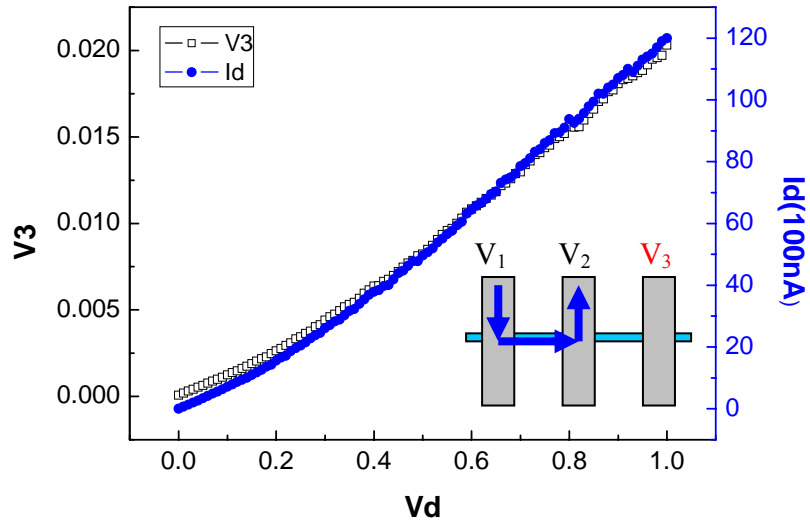


圖 3-12 背閘極電壓設為-20V 時，量測 V_3 電壓訊號與電流趨勢完全相依應，表示碳管可以傳遞電壓訊號。

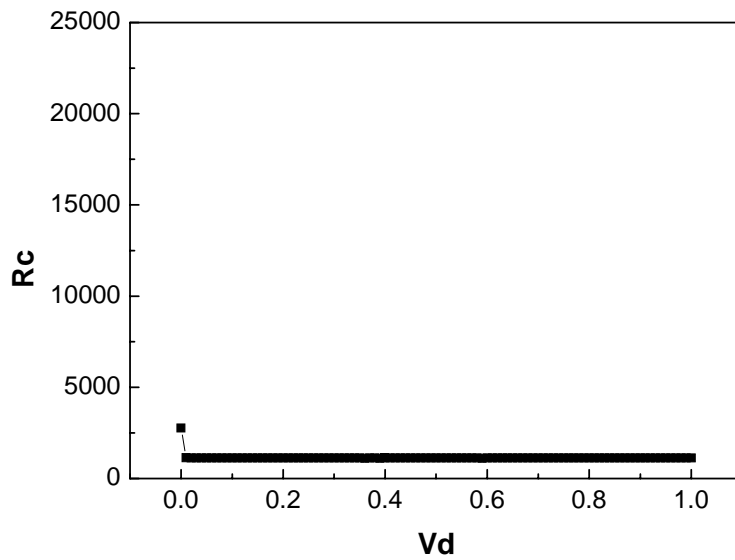


圖 3-13 奈米碳管束與 Pd 金屬間之接觸阻抗。

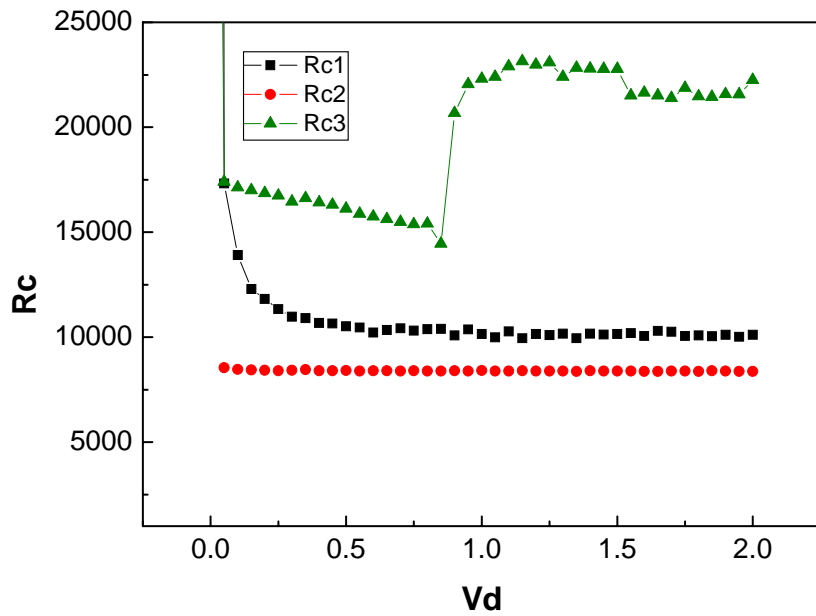


圖 3-14 計算後之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。

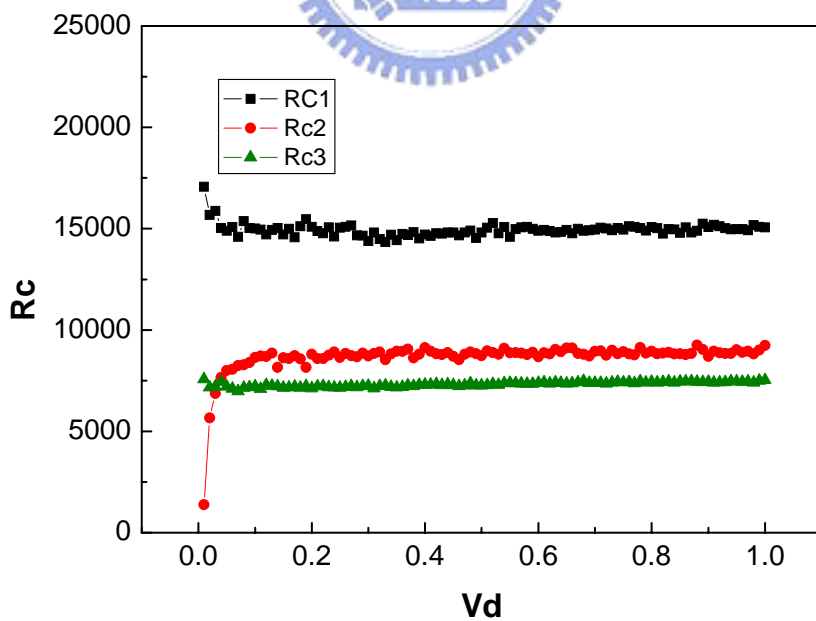


圖 3-15 N_2 電漿前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。

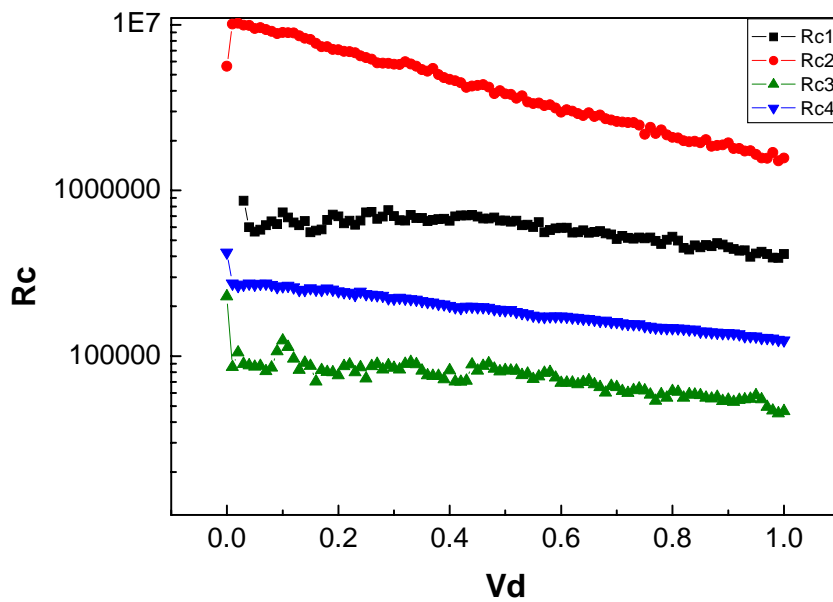


圖 3-16 NH_3 電漿前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。

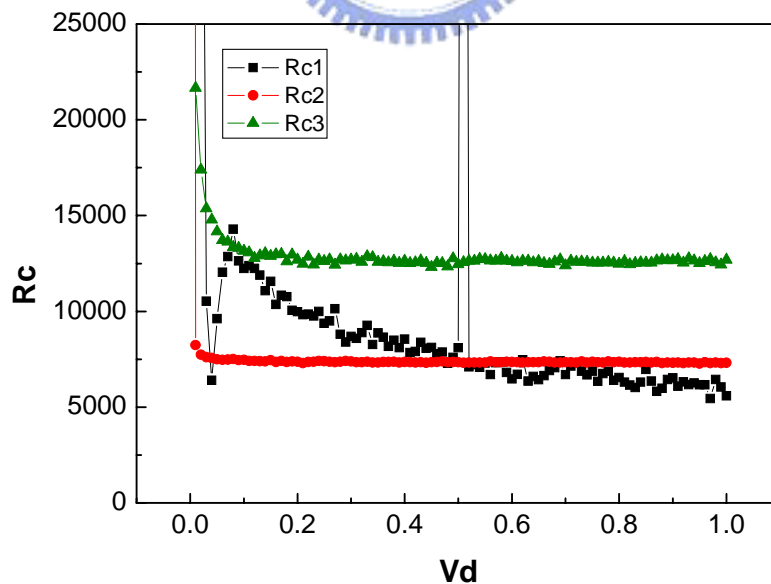


圖 3-17 20W 之 N_2 電漿前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻抗。

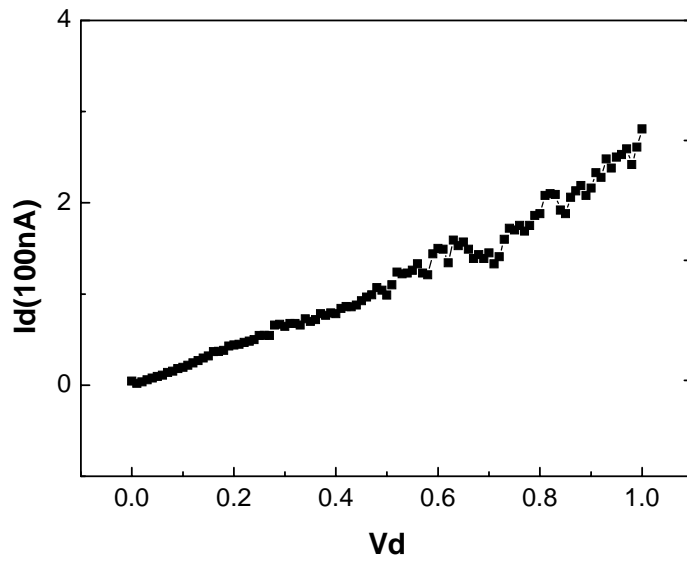


圖 3-18 20W 之 N_2 電漿前處理元件之 I_d - V_d 電性圖，可以發現 I_d 有抖動不穩之現象。

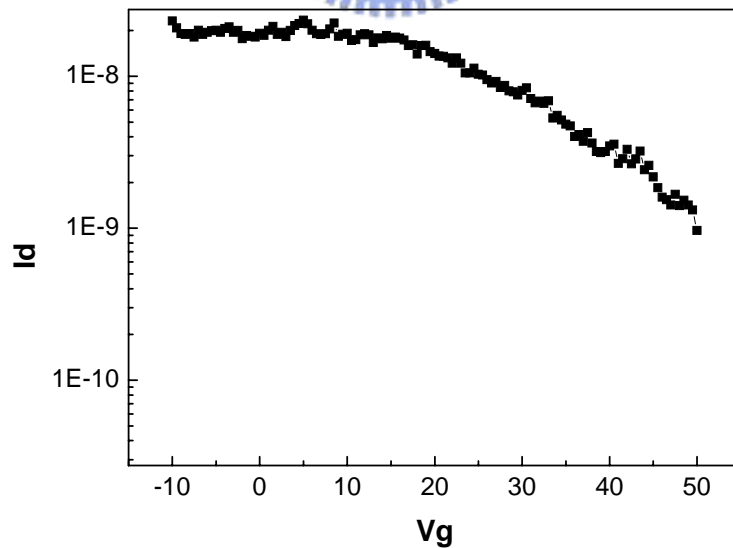


圖 3-19 王水前處理條件元件之 I_d - V_g 電性圖，可以發現 I_d 電流值不大。

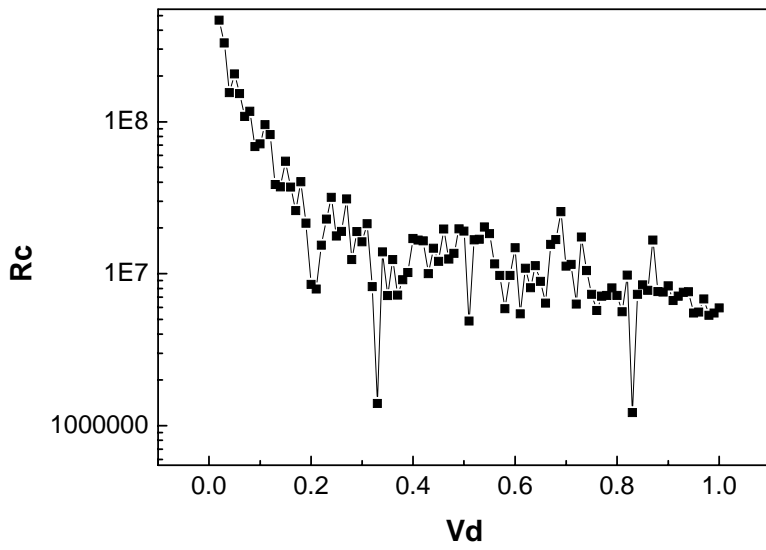


圖 3-20 浸泡王水前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接觸阻

抗。

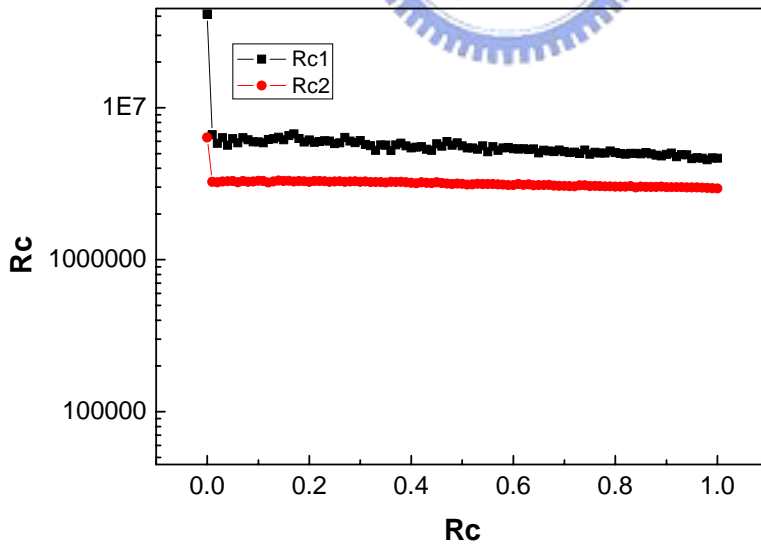


圖 3-21 浸泡 H_2SO_4 加上 H_2O_2 溶液前處理元件之單根奈米碳管與 Pd

金屬間之接觸阻抗。

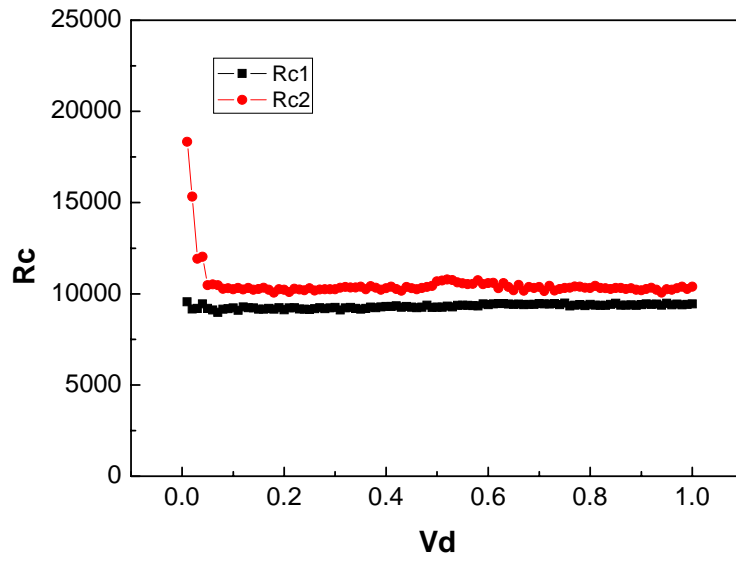


圖 3-22 浸泡 ACE 溶液前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬間之接

觸阻抗。

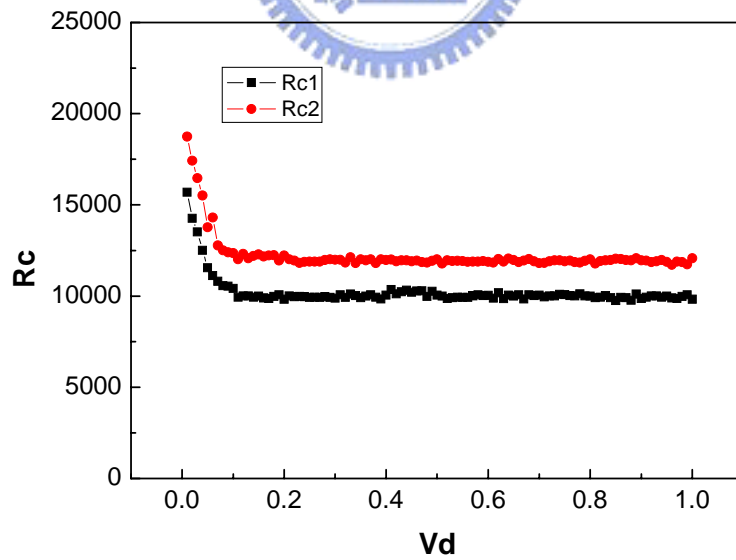


圖 3-23 浸泡 CH_3COOH 溶液前處理元件之單根奈米碳管與 Pd 金屬

間之接觸阻抗。

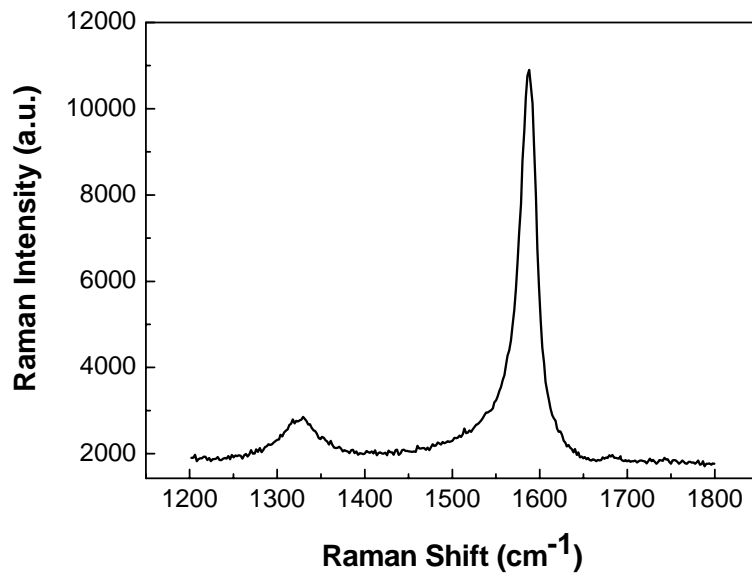


圖 3-24 利用拉曼分析浸泡 ACE 溶液後之奈米碳管的 G-band 峰值與 D-band 峰值圖。

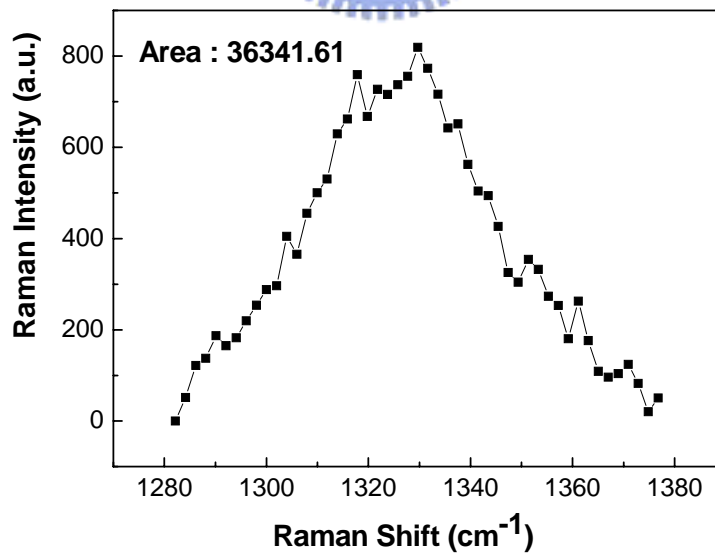


圖 3-25 ACE 浸泡後之奈米碳管 D-band 拉曼震盪峰值，利用積分法計算 D-band 峰值下之面積。

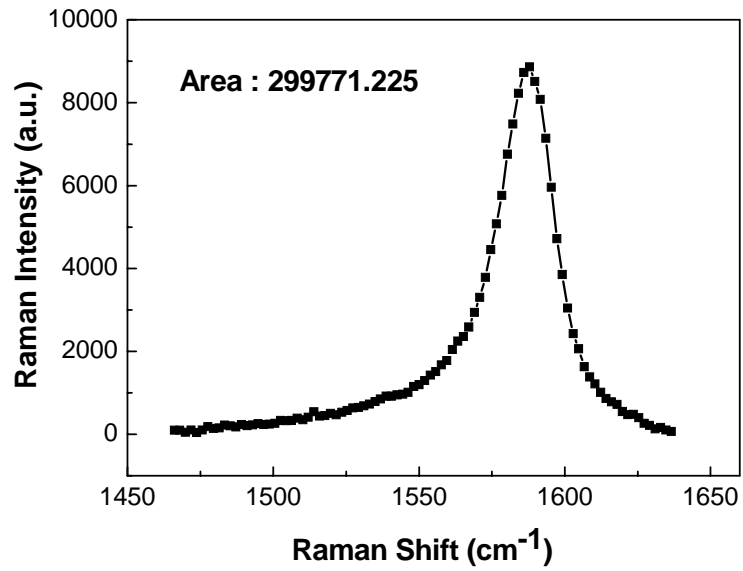


圖 3-26 ACE 浸泡後之奈米碳管 G-band 拉曼震盪峰值，利用積分法計算 G-band 峰值下之面積。

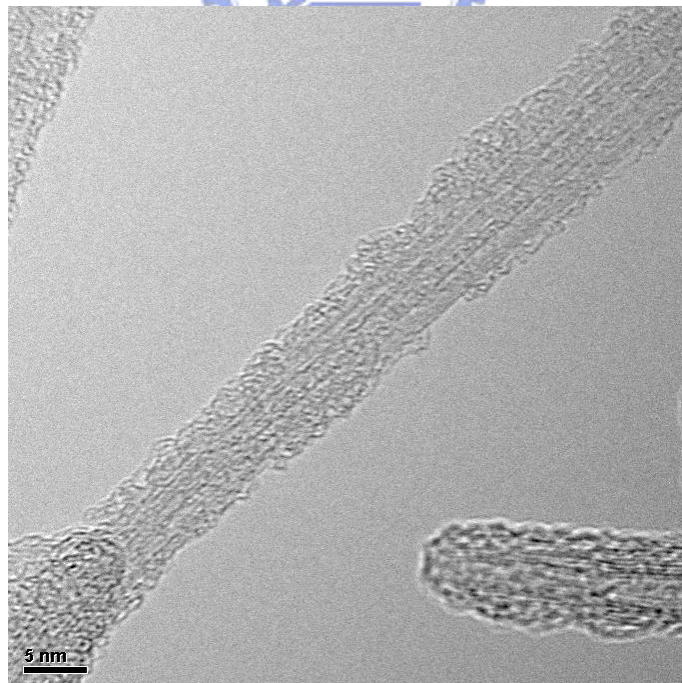


圖 3-27 利用 HRTEM 觀測浸泡過 DMF 溶液之奈米碳管束管壁上的吸附物。

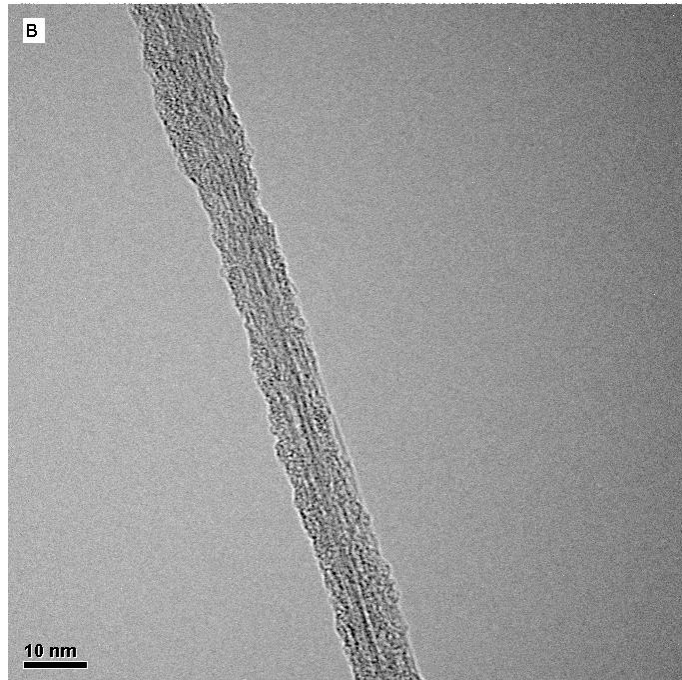


圖 3-28 利用 HRTEM 觀測經過 20W 之 N_2 電漿處理後之奈米碳管束管壁上的吸附物。

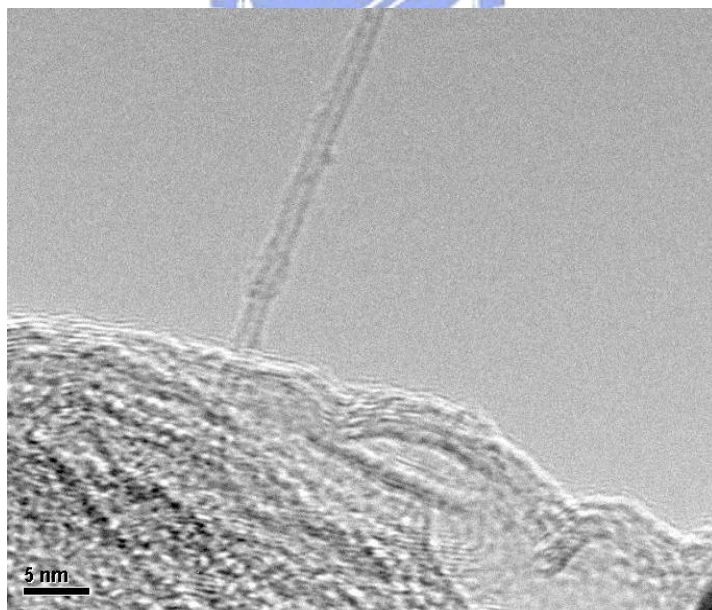


圖 3-29 利用 HRTEM 觀測經過 3 分鐘 $600^{\circ}C$ 退火處理後之奈米碳管，發現碳管束管壁上之吸附物已被清除。

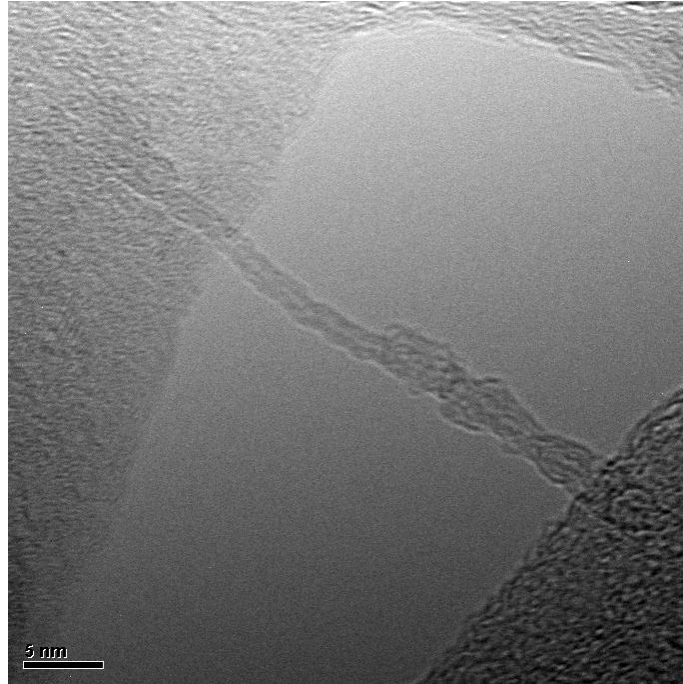


圖 3-30 利用 HRTEM 觀測經過 3 分鐘 600°C 退火處理處理後之奈米碳管，發現某部份之碳管束管壁上之吸附物已被清除，也有部份區域之碳管管壁仍存在有吸附物。

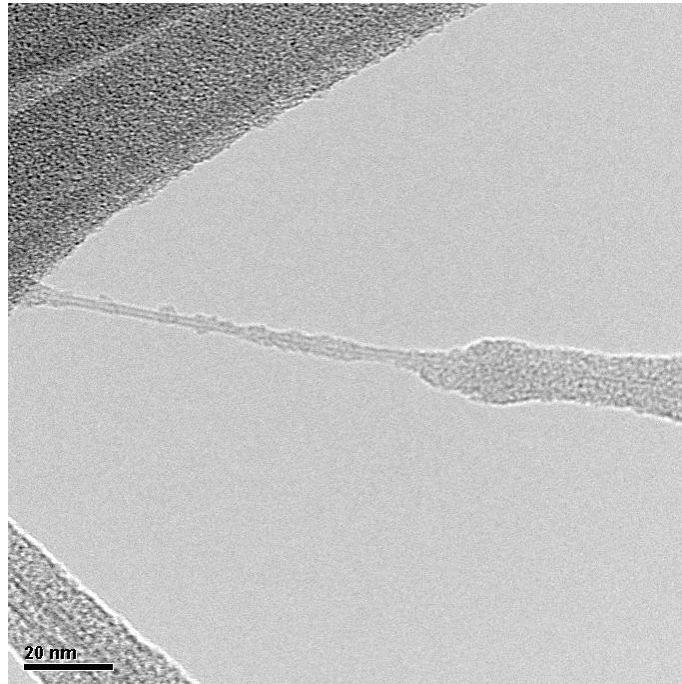


圖 3-31 利用 HRTEM 觀測經過 600°C 退火後再用黃光製程處理之奈米碳管，可以清楚發現原本可能已經除吸附物之碳管束之管壁再次有雜物吸附。

表 3-1 利用 AFM 量測碳管束之 Z 軸高度統計表。

AFM 量測之 Z 軸高度	數量
~3nm	1
~4nm	5
~5nm	4
~6nm	7
~7nm	3
~8nm	1



備註：平均每一束碳管束之 Z 軸高度為 5.42nm。

表 3-2 利用拉曼分析所有前處理條件之碳管，並統計出所有條件之 G/D ratio。

前處理條件	G/D ratio
純碳管粉末	21.2609526058495
浸泡 ACE 溶液	7.67733836613467
浸泡 CH ₃ COOH 溶液	7.24185930718353
浸泡 75°C 之 H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ 溶液	3.91985532213434
浸泡 60°C 之王水溶液	3.01542868918092
20W 之 N ₂ 電漿轟擊	6.65371518915119
20W 之 NH ₃ 電漿轟擊	5.78190530567251



第四章 結論與建議

4-1 結論

一開始本實驗對於 Nanoamor 公司所販售之 CVD 奈米碳管進行材料分析，發現到此系列之碳管長度相當長，單壁碳管直徑大約為 1.13nm，雖然藉由拉曼分析之 G/D ratio 可以發現其結構性之良好，但同時藉由拉曼分析之 G-band 發現此 CVD 碳管大多為金屬性質，並不適用於開關元件之製作，且經由本實驗發現，長度較長之碳管因彼此間更強大之凡得瓦力，所以要從碳管叢集中成功分離出單根奈米碳管機率較低。

本論文主要研究方向為改善奈米碳管與金屬間之接觸阻抗。在製作隨機式碳管電晶體時，必先製作可分離碳管束之碳管溶液，然而將碳管粉末浸泡於 DMF 溶液當中已經算是常用之碳管溶液製備方式，經由實驗發現，製作奈米碳管電晶體會導致 DMF 有機物體與光阻有機物體吸附於奈米碳管管壁，進而改變碳管與金屬間之接觸阻抗。雖然本論文之前處理條件並無發現可有效去除吸附於碳管管壁之有機附著物，但亦可了解那些製程條件會對碳管造成損傷，之後實驗方面可盡量避免這些條件。同時藉由拉曼分析了解到碳管溶液長時間進行超音波震盪會對碳管造成損傷，故之後製作碳管電晶體時，可選擇長度較短之奈米碳管，搭配適當濃度之碳管溶液，盡量減少有效分離碳管管束之超音波震盪時間。

本論文已藉由 HRTEM 觀測，驗證了確實有殘留物吸附於碳管管壁之上，亦證實高溫退火的確可以改善碳管管壁之有機物附著情況，且經由電性量測發現元件完成後之高溫退火亦有效增加金屬於碳管

管壁上之包覆程度，大大改善直流電性。

4-2 後續研究建議

論文中雖然發現 600°C 高溫退火可消除碳管管壁上之附著物，但由 HRTEM 也發現到此條件下亦存在著一定數量之奈米碳管，其碳管管壁仍吸附著少量之殘留物，因此推測此現象為退火時間之不足，故之後製作碳管電晶體要增加元件完成後之退火時間，應可徹底改善此情況。

然而並非每種金屬都適合高溫退火製程，所幸大部分之高功函數金屬並不易產生化合物，故只要選擇適當金屬應該製作出良好電性之碳管電晶體。

同時論文中亦提到奈米碳管經震盪後有一定程度之結構性損傷，此亦可能稍微降低碳管電晶體之導通電流，所以藉由成熟之 CVD 定位成長碳管製作技術搭配元件完成後之退火製程，相信可得到較高導通電流之碳管電晶體。

先前研究碳管電晶體之射頻(RF)特性相當困難，主要原因為碳管電晶體有著較低之導通電流，大約在 1 μ A 左右，在此條件下，射頻量測機台所施加之交流(AC)訊號易受到雜訊的干擾，因此所取得之數據正確率不高，然而在大幅提高直流電性後，此方面之困擾應可減低，故可將後續研究目標放在奈米碳管電晶體之射頻特性上。

參考文獻

- [1] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol.354, pp.56–58, 1991.
- [2] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, and R. Superfine, “Bending and bucking of carbon nanotubes under large strain,” *Nature*, vol.389, pp.582–584, 1997.
- [3] S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tomanek, “Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol.84, pp.4613–4616, 2000.
- [4] H. Dai, E. W. Wong, and C. M. Lieber, “Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes,” *Science*, vol.272, pp.523–526, 1996.
- [5] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. deHeer, “Carbon nanotube quantum resistors,” *Science*, vol.280, pp.1744–1746, 1998.
- [6] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, “Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube,” *Nature*, vol.393, pp.49–52, 1998.
- [7] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes,” *Science*, vol.273, pp.483–487, 1996.
- [8] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, “Large-scale synthesis of carbon nanotubes,” *Nature*, vol.358, pp.220–222, 1992.
- [9] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto, “The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTS),” *J. Phys. Chem. Solids.*, vol.54, pp.1841–1848, 1993.
- [10] P. Nikolaev, et al. “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide,” *Chem. Phys. Lett.* vol. 313, 91–97, 1999.
- [11] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, “Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes,” *Nature*, vol.391, pp.62–64, 1998.
- [12] M. S. Dresselhaus, R. A. Jishi, G. Dresselhaus, D. Inomata, K. Nakao and R. Saito, “Group theoretical concepts for carbon nanotubes,” *Molecular Materials*, vol.4, pp.27–40, 1994.
- [13] S. S. Wong, J. D. Harper, P. T. Lansbury, and C. M. Lieber, “Carbon nanotube tips: High-resolution probes for imaging biological systems,” *J. Am. Chem.*

- Soc.*, vol.120, pp.603–604, 1998.
- [14] W. B. Choi, B. H. Cheong, J. J. Kim, J. Chu, and E. Bae, “Selective growth of carbon nanotube for nanoscale transistors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol.13, pp.80–84, 2003.
- [15] G. S. Duesberg, A. P. Graham, M. Liebau, R. Seidel, E. Unger, F. Kreupl, and W. Hoenlein, “Growth of isolated carbon nanotubes with lithographically defined diameter and location,” *Nano Lett.*, vol.3, pp.257–259, 2003.
- [16] J. Li, C. Papadopoulos, and J. M. Xu, “Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.75, pp.367–369, 1999.
- [17] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, Ph. Avouris, “Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol.87, pp.256805-1–256805-4, 2001.
- [18] J. Appenzeller, J. Knoch, V. Derycke, R. Martel, S. Wind, and Ph. Avouris, “Field-modulated carrier transport in carbon nanotube transistors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol.89, pp.126801-1–126801-4, 2002.
- [19] J. H. Wei, H. H. Wang, H. H. Chen, M. J. Lai, M. J. Kao, and M. J. Tsai, “A novel short-gate carbon nanotube thin film transistors,” *IEEE Novel Device Technology Department I*, pp.42–45, 2003.
- [20] M. Radosavljevic, S. Heinze, J. Tersoff, and P. Avouris, “Drain voltage scaling in carbon nanotube transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.83, pp.2435–2437, 2003.
- [21] A. Javey, J. Guo, D. B. Farmer, Q. Wang, D. Wang, R. G. Gordon, M. Lundstrom, and H. Dai, “Carbon nanotube field-effect transistors with integrated ohmic contacts and high-k gate dielectrics,” *Nano Lett.*, vol.4, pp.447–450, 2004.
- [22] S. Heinze, J. Tersoff, and P. Avouris, “Electrostatic engineering of nanotube transistors for improved performance,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.83, pp.5038–5040, 2003.
- [23] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and P. Avourisa, “Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.73, pp.2447–2449, 1998.
- [24] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris, “Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates,” *Nano Lett.*, vol.1, pp.453–456, 2001.
- [25] M. Radosavljevic, J. Appenzeller, and P. Avouris, “High performance of potassium n-doped carbon nanotube field-effect transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp.3693–3695, 2004.
- [26] S. J. Wind, J. Appenzeller, and Ph. Avouris, “Lateral scaling in carbon-nanotube field-effect transistors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol.91,

- pp.058301-1–058301-4, 2003.
- [27] S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, and Ph. Avouris, “Vertical scaling of carbon nanotube field effect transistors using top gate electrodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.80, pp.3817–3819, 2002.
- [28] M. Radosavljevic, J. Appenzeller, and P. Avouris, “High performance of potassium n-doped carbon nanotube field-effect transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 3693–3695, 2004.
- [29] Y. M. Lin, J. Appenzeller, Z. Chen, Z. G. Chen, H. M. Cheng, and P. Avouris, “High-performance dual-gate carbon nanotube FETs with 40-nm gate length,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 26, pp.823–825, 2005.
- [30] C. L. Chang, “A study on the Contact Property of Metal/Carbon nanotubes,” *Department of Electronics Engineering Institute of Electronics National Chiao Tung University*, 2003.
- [31] C. L. Weng, “A study on Contact Resistance and Electric Field Effect of Carbon nanotubes,” *Department of Electronics Engineering Institute of Electronics National Chiao Tung University*, 2004.
- [32] C. Xiaodong, et al., “Controlling energy-level alignments at carbon nanotube/Au contacts,” *Nano Lett.*, vol.3 no.6, 2003.
- [33] Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, and S. Iijima, “Heterostructures of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods,” *Science*, vol.285, pp.1719–1722, 1999.
- [34] C. L. Wong, “A Study on the Contact Property of Metal/ Carbon nanotubes,” *Department of Electronics Engineering Institute of Electronics National Chiao Tung University*, 2003.
- [35] C. Klinke, J. B. Hannon, A. Afzali, P. Avouris, “Field-Effect Transistors Assembled from Functionalized Carbon Nanotubes,” *Nano Lett.*, vol.6, no. 5, 2006.
- [36] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, H. Dai, “Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction,” *Chem. Phys. Lett.*, vol.331, pp.35–41, 2000.
- [37] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, “Trigonal warping effect of carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol.61, no.4, 2000.
- [38] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, and R. S. Ruoff, and M. Korobov, “Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes,” *J. Phys. Chem.:B*, vol.104, pp.8911–8915, 2000.
- [39] Milnera M, K̄urti J, Hulman M and Kuzmany H. “Periodic Resonance Excitation and Intertube Interaction from Quasicontinuous Distributed

- Helicities in Single-Wall Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.* vol.84, pp.1324–1327,2000.
- [40] S. M. Shiue, “A study on the Hysteresis effect of CNTFET,” *Department of Electronics Engineering Institute of Electronics National Chiao Tung University*, 2005.
- [41] W. Chen, J. Li, L. Liu, Z. Jia, Y. Yu and Z. Zhang, “Purification of carbon nanotubes using anodic oxidation in a solid polymer electrolyte (SPE) cell,” *Journal of Applied Electrochemistry* vol.33, pp755-758, 2003.
- [42] F. Nihey, H. Hongo, “Carbon-Nanotube Field-Effect Transistors with Very High Intrinsic Transconductance,” *Jpn. J. Appl. Phys.* vol.42, pp.1288-1291, 2003.



個人簡歷

姓名：吳明錡

性別：男

出生年月日：民國 70 年 6 月 28 日

籍貫：台灣省高雄市

住址：高雄市三民區自立一路 302 號

學歷：

國立鳳山高級中學	(85.9-88.6)
私立東海大學物理系學士	(88.9-92.6)
國立交通大學電子所碩士	(93.9-96-8)



碩士論文題目：

奈米碳管與鈰金屬之接觸阻抗研究

A Study on Contact Resistance between Carbon Nanotube and Palladium